



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

# Herstellung von TRIP-Matrix-Compositen auf der Basis unterschiedlicher Sinterverfahren und deren Vergleich

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt von **Dipl.-Ing. Anna Yanina**

geboren am 1. Juni 1985 in Moskau, USSR

**Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. mult. Rudolf Kawalla, Freiberg**  
**Prof. Dr.-Ing. habil. Horst Biermann, Freiberg**

**Tag der Verleihung: Freiberg, den 10. Juni 2013**





## Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

- Prof. R. Kawalla; Dr. S. Guk; Dr. W. Müller (Auswahl und Auswertung des Materials)
- Dr. W. Müller; Hr. G. Glöckner (sprachlich korrekte Anfertigung der Arbeit)

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

10. Juni 2013

Dipl.-Ing. Anna Yanina



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Metallformung der Technischen Universität Bergakademie Freiberg. Die Betreuung und Erstbegutachtung dieser Arbeit erfolgte durch Herrn Prof. R. Kawalla, dem ich hierfür danke. Ich danke Herrn Prof. H. Biermann für die Übernahme der Zweitbegutachtung.

Ferner gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. S. Guk, der meine Arbeit wissenschaftlich betreut hat. Die Besprechungen und Diskussionen mit ihm haben zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen.

Ebenso geht mein Dank an Herrn Dr. Müller. Ihm danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit, für seine Hilfestellungen und Anregungen, für all seinen guten Willen und die wertvollen Ratschläge. Ihre Bereitschaft, Doktor Müller und die geführten Gespräche haben maßgeblich dazu beigetragen, offene Fragen zu klären.

Bedanken möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Institutes für Metallformung für das angenehme Arbeitsklima. Besonders seien hier Herr Dr. Jungnickel und Herr Patzig für ihre Hilfe bei der Durchführung der Experimente zu erwähnen.

Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen des Sonderforschungsbereiches 799 “TRIP-Matrix-Composite” und den Mitarbeitern der beteiligten Institute für die freundliche Arbeitsatmosphäre und gute Zusammenarbeit. Der DFG danke ich in diesem Zusammenhang für die Finanzierung meiner Forschungstätigkeit.

Danken möchte ich auch meiner Familie und meinen Freunden, die mich bei meinen Plänen und Vorhaben unterstützt und gefördert haben.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Formel- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XIX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand von Wissenschaft und Technik</b>	<b>3</b>
2.1 Stahlpulver 1.4301 in der Pulvermetallurgie . . . . .	3
2.2 ZrO <sub>2</sub> -Keramik in der Pulvermetallurgie . . . . .	11
2.3 Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe . . . . .	18
2.4 Pulvermetallurgische Route . . . . .	23
2.5 Konventionelles Sintern von Metallkeramiken . . . . .	24
2.6 Konduktives Sintern von Metallkeramiken . . . . .	27
2.7 Heißpressen von Metallkeramiken . . . . .	31
2.8 Nachverdichten von Metallkeramiken . . . . .	32
<b>3 Zielstellung und Aufgabenstellung</b>	<b>35</b>
<b>4 Untersuchte Werkstoffe</b>	<b>37</b>
4.1 Stahlpulver . . . . .	37
4.2 Zirkoniumdioxid . . . . .	39
<b>5 Experimentellen Untersuchungen</b>	<b>41</b>
5.1 Herstellungsprozesse . . . . .	41
5.1.1 Mischen und mechanisches Legieren . . . . .	42
5.1.2 Extrudieren und Trocknen . . . . .	42
5.1.3 Kaltisostatisches Pressen und Trockenpressen . . . . .	44
5.1.4 Entbindern . . . . .	44
5.1.5 Konventionelles Sintern . . . . .	44
5.1.6 Konduktives Sintern . . . . .	46
5.1.7 Heißpressen . . . . .	48
5.1.8 Heißisostatisches Pressen . . . . .	48
5.2 Charakterisierung von Eigenschaften . . . . .	48
5.2.1 Dichte und Porosität . . . . .	48
5.2.2 Mechanische Eigenschaften . . . . .	49
5.2.3 Kerbschlagbiegearbeit . . . . .	49
5.2.4 Fließkurven . . . . .	49
5.2.5 Elastizitäts- und Schubmodul . . . . .	50
5.2.6 Ausscheidungszustand . . . . .	50
5.2.7 Entfestigungskinetik . . . . .	51
5.2.8 Makrohärte . . . . .	53
5.2.9 Mikrohärte . . . . .	54

5.3	Untersuchungen zur Mikrostruktur . . . . .	54
5.3.1	Probenpräparation . . . . .	54
5.3.2	Metallographische Analyse . . . . .	54
5.3.3	Phasenanalyse mittels magnetischer Waage . . . . .	55
5.3.4	Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) . . . . .	55
5.3.5	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	56
5.3.6	EBSD-Analyse . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Konventionelles Sintern</b>	<b>57</b>
6.1	Verfahrensabhängige Einflussgrößen . . . . .	58
6.1.1	Statistische Versuchsplanung . . . . .	58
6.1.2	Sinteratmosphäre . . . . .	58
6.1.3	Sinterzeit und -temperatur . . . . .	64
6.2	Werkstoffabhängige Einflussgrößen . . . . .	68
6.2.1	Anteil an $\text{ZrO}_2$ . . . . .	68
6.2.2	Partikelgröße von Stahl . . . . .	69
6.2.3	Partikelgröße und chemische Zusammensetzung von $\text{ZrO}_2$ -Keramik	71
6.3	Phasenzusammensetzung von $\text{ZrO}_2$ . . . . .	71
6.4	Mechanische Eigenschaften . . . . .	76
6.4.1	Verfahrensabhängigkeit . . . . .	76
6.4.2	Werkstoffabhängigkeit . . . . .	81
6.5	Charakterisierung der Festigkeit von MMCs mittels Ultraschallmessung . .	85
6.6	Elektrischer Widerstand während des Sinterns . . . . .	88
6.7	Modellierung der Sinterkinetik von MMCs . . . . .	89
6.8	Diskussion . . . . .	95
6.8.1	Verfahrensabhängige Einflussgrößen . . . . .	95
6.8.2	Werkstoffabhängige Einflussgrößen . . . . .	97
6.8.3	Mechanische Eigenschaften . . . . .	98
6.8.4	Ultraschall- und Widerstandsmessung . . . . .	99
6.8.5	Modellierung . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Konduktives Sintern</b>	<b>101</b>
7.1	Verfahrensabhängige Einflussgrößen . . . . .	102
7.1.1	Werkzeugoptimierung . . . . .	102
7.1.2	Sinterdruck . . . . .	103
7.1.3	Aufheizgeschwindigkeit . . . . .	106
7.1.4	Sintertemperatur . . . . .	107
7.1.5	Sinterzeit . . . . .	107
7.1.6	Probengeometrie . . . . .	108
7.2	Werkstoffabhängige Einflussgrößen . . . . .	110
7.2.1	$\text{ZrO}_2$ -Anteil . . . . .	110
7.2.2	$\text{ZrO}_2$ -Phasenzusammensetzung . . . . .	112
7.3	Mechanische Eigenschaften . . . . .	113
7.3.1	Zugversuche . . . . .	113
7.3.2	Druckversuche . . . . .	116
7.4	Modellierung der Temperaturverteilung . . . . .	118
7.5	Diskussion . . . . .	122

<b>8</b>	<b>Heißpressen</b>	<b>125</b>
8.1	Vorversuche . . . . .	125
8.2	Heißpressen des Pulvergemisches nach kaltisostatischem Pressen und anschließendem Vorsintern . . . . .	126
8.2.1	Dichte und Gefügeuntersuchung . . . . .	126
8.2.2	Mechanische Eigenschaften . . . . .	128
8.3	Ultraschallmessung . . . . .	138
8.4	Diskussion . . . . .	139
8.4.1	Verfahrensabhängige Einflussgrößen . . . . .	139
8.4.2	Werkstoffabhängige Einflussgrößen . . . . .	140
<b>9</b>	<b>Entfestigung</b>	<b>143</b>
9.1	Ausscheidungszustand und Auswahl der Aufheiztemperatur . . . . .	143
9.2	Dynamische Entfestigung . . . . .	145
9.3	Statische Entfestigung . . . . .	149
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>153</b>
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>157</b>
11.1	Konventionelles Sintern . . . . .	158
11.2	Konduktives Sintern . . . . .	167
11.3	Heißpressen . . . . .	172





# Abbildungsverzeichnis

2.1	Planetenträger (Firma Pulsgetriebe®), <a href="http://www.pulsgetriebe.de">http://www.pulsgetriebe.de</a> ). . . . .	3
2.2	Gefügediagramm der nichtrostenden Stähle nach Schaeffler, Abbildung nach [89]. . . . .	5
2.3	Gefügediagramm der umformbaren rostfreien Stähle nach Potak und Sagalevich [14]. . . . .	6
2.4	Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms von Stählen mit TRIP/TWIP- und ohne TRIP/TWIP-Effekt im Vergleich [131]. . . . .	7
2.5	STT-Diagramm für den Stahl 1.4301 (a) mit resultierender maximaler Gleichmaßdehnung aus dem Zugversuch (b) und spannungs- bzw. verformungsinduziert gebildeten $\varepsilon$ - und $\alpha'$ -Martensitanteilen [48]. . . . .	8
2.6	Fließkurven des Stahls 16-6-6 in Abhängigkeit von der Temperatur, Abbildung nach [88]. . . . .	9
2.7	Anwendung des Zirkoniumdioxids ( <a href="http://www.ceramtec.de">http://www.ceramtec.de</a> , <a href="http://www.fv-technische-keramik.de">http://www.fv-technische-keramik.de</a> ). . . . .	12
2.8	Übersicht über wichtige mechanische und thermische Eigenschaften der keramischen Hochleistungswerkstoffe $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{SiC}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Abbildung nach [63]. . . . .	13
2.9	Druckfestigkeit und Biegefestigkeit von kommerziellen keramischen Werkstoffen im Vergleich, Abbildung nach [63]. . . . .	14
2.10	4-Punkt-Biegefestigkeit kommerziell erhältlicher Werkstoffe, Abbildung nach [63]. . . . .	14
2.11	Schematische Darstellung der Häufigkeitsverteilung von Festigkeitswerten bei metallischen und keramischen Werkstoffen [89]. . . . .	15
2.12	Einfluss der Fehlergröße und Fehlerverteilung auf die Festigkeit [89]. . . . .	15
2.13	$\text{ZrO}_2$ -reiche Seite des Phasensystems $\text{ZrO}_2$ - $\text{MgO}$ [112]. . . . .	16
2.14	Absorbierung der Energie eines laufenden Risses durch im Gefüge vorhandene Mikrorisse (links) und Spannungsinduzierte Umwandlung metastabiler $\text{ZrO}_2$ -Körner im Spannungsfeld eines Risses (rechts) [121]. . . . .	17
2.15	Einteilung von Verbundwerkstoffen nach Struktur [112]. . . . .	19
2.16	Packungsdichte der binären Packung von sphärischen Partikeln in Abhängigkeit von deren Größe und Anteil. CRF zeigt die theoretische Vorhersage der Packungsdichte von statistisch zufällig verteilten Partikeln [106]. . . . .	22
2.17	Schematische Darstellung des mechanischen Verhaltens der Sinterwerkstoffe in Abhängigkeit von der Sintertemperatur; die Eigenschaftverschlechterung bei $T > T_{\text{optimal}}$ ist durch zunehmende Grobkornbildung bedingt [114]. . . . .	23
2.18	Mechanische und thermische Eigenschaften von gradierten Werkstoffen 316L/3Y-PSZ als Funktion des Stahlgehalts, Abbildung nach [139], [141]. . . . .	25
2.19	Spannungs-Dehnungs-Diagramm von 2Y-PSZ/TRIP-Stahl-Composite bei der dynamischen Beanspruchung, Abbildung nach [46]. . . . .	27

2.20	Unterteilung der Widerstandssinterarten [97]. . . . .	27
4.1	REM-Aufnahme der einzelnen Pulverpartikel im Ausgangspulver 0353. . .	38
4.2	Pollykristalle in Stahlpartikeln Charge 0353. . . . .	38
4.3	Gefügediagramm der untersuchten Stahl-Chargen. . . . .	39
4.4	REM-Aufnahme des Mg-PSZ grob. . . . .	40
5.1	Herstellungsprozesse. . . . .	41
5.2	Porenverteilung der extrudierten Stahlproben. . . . .	43
5.3	Porenverteilung der extrudierten MMC-Proben (Charge 0353). . . . .	43
5.4	Abbildung des Laborsinterofens (a) und Querschnitt der Ofenkammer (b) .	45
5.5	Abbildung des multifunktionalen Simulationssystems (a) und Aufbau des Werkzeuges zum konduktiven Sintern (b). . . . .	47
6.1	Flussdiagramm zur Ergebnisdarstellung beim konventionellen Sintern. . . .	57
6.2	Regressionsmodelle für relative Dichte und Härte in Abhängigkeit von $ZrO_2$ -Gehalt und Sinteratmosphäre (Stahlcharge 0312 mit Mg-PSZ grob). . . . .	59
6.3	Lichtmikroskopische Aufnahmen des unter $N_2$ - und Ar-Atmosphäre sowie unter Vakuum gesinterten Stahls 0312. . . . .	60
6.4	Mittlere Porenfläche und Formfaktor von Poren des bei $1350^\circ C$ während 2 h gesinterten Stahls 0312 in Abhängigkeit von der Sinteratmosphäre. . .	60
6.5	Lichtmikroskopische Aufnahme des unter $N_2$ -Atmosphäre gesinterten Stahls 0312 mit Poren (schwarz) und lamellarer $Cr_2N$ -Phase. . . . .	61
6.6	Der bei $1350^\circ C$ während 2 h unter Vakuum gesinterte Stahl 0312. . . . .	62
6.7	Gefüge des bei $1350^\circ C$ während 2 h unter Vakuum gesinterten Stahls 0353. .	63
6.8	Gefüge des bei $1380^\circ C$ während 2 h unter Argon gesinterten MMC10 (Charge 0363). . . . .	63
6.9	MMC2.5, gesintert bei $1420^\circ C$ während 2 h unter Vakuum (Charge 0353). .	64
6.10	MMC5, gesintert bei $1430^\circ C$ während 2 h unter Vakuum (Charge 0353 mit Mg-PSZ grob). . . . .	64
6.11	Gegenüberstellung der relativen Dichte von unter Vakuum gesintertem Stahl, MMC10 und MMC30 in Abhängigkeit von der Sinterzeit und -temperatur (Charge 0353 mit Mg-PSZ grob). . . . .	65
6.12	Mittlere Porenfläche und -formfaktor in Abhängigkeit von der Sintertemperatur in unter Vakuum während 2 h gesintertem Stahl 0353. . . . .	66
6.13	Entwicklung der Porenstruktur im Stahl 0353 mit der Temperatur nach dem Sintern unter Vakuum während der Dauer von 2 h. . . . .	67
6.14	Gefügeentwicklung von verschiedenen bei $1300^\circ C$ während 2 h unter Vakuum gesinterten Werkstoffen (Charge 0353). . . . .	69
6.15	Gefügeentwicklung des bei $1350^\circ C$ während 2 h in Vakuum gesinterten Stahls 16-7-6 in Abhängigkeit von der Partikelgröße. . . . .	70
6.16	Mittlere Porenfläche und mittlerer Formfaktor von Poren in Abhängigkeit von der Partikelgröße des Stahls 16-7-6, gesintert unter Vakuum bei $1350^\circ C$ während 2 h. . . . .	70
6.17	MMC5 (Mg-PSZ fein, Stahl 16-6-6), Sintern unter Vakuum bei $1350^\circ C$ . Querschnitt eines typischen $ZrO_2$ -Agglomerates [9]. . . . .	72

6.18 MMC5 auf Basis des Stahls 16-6-6 mit Zugabe von Mg-PSZ fein, gesintert unter Vakuum bei 1350°C. Querschnitt eines typischen $\text{ZrO}_2$ -Agglomerates [9]. . . . .	73
6.19 Einfluss der Sintertemperatur auf die Phasenzusammensetzung von $\text{ZrO}_2$ in unter Vakuum gesintertem MMC5 auf der Basis des Stahls 0353 mit Mg-PSZ grob. . . . .	74
6.20 Einfluss des Stahltyps auf m- $\text{ZrO}_2$ in bei 1350°C unter Vakuum gesinterten MMC5 mit Mg-PSZ. . . . .	75
6.21 Einfluss der Sinteratmosphäre auf m- $\text{ZrO}_2$ in bei 1350°C gesinterten MMC5 auf Basis des Stahls 16-6-6 mit Mg-PSZ. . . . .	75
6.22 Einfluss der Stabilisatorart auf m- $\text{ZrO}_2$ in bei 1350°C unter Argon während 2 h gesinterten MMC10 mit Stahlmatrix 0353. . . . .	76
6.23 Härte, relative Dichte und Korngröße des unter Vakuum während 2 h gesinterten Stahls 0353 in Abhängigkeit von Sintertemperatur. . . . .	77
6.24 Zugfestigkeit, Streckgrenze und Bruchdehnung für Stahl, MMC2.5 und MMC5 (Charge 0353), gesintert unter Vakuum während 2 h. . . . .	77
6.25 Entwicklung des Bruchgefüges für unter Vakuum während 2 h gesintertem Stahl 0353 bei Sintertemperaturen von: a) 1330°C, b) 1350°C, c) 1400°C, d) 1420°C und e) 1430°C. . . . .	78
6.26 Entwicklung des Bruchgefüges für unter Vakuum während 2 h gesinterten MMC5 (Charge 0353) bei entsprechender Sintertemperatur. . . . .	79
6.27 Die Bruchfläche des bei 1350°C während 2 h unter Vakuum gesinterten Stahls 0312. . . . .	80
6.28 Bruchfläche nach dem Kerbschlagversuch von bei 1420°C während 2 h unter Vakuum gesintertem Stahl 0353. . . . .	80
6.29 Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Knetlegierung 1.4301 und bei $T_{rel}^{opt}$ von 0,96 bis 0,98 gesinterten Stählen 0312, 0353, 0363 und 0387. . . . .	81
6.30 Eigenschaften von bei $T_{rel}^{opt}$ von 0,96 bis 0,98 bei einer Verweildauer von 2 h gesinterten Stählen 0312, 0353, 0363 und 0387 und MMC10. . . . .	82
6.31 Zugfestigkeit, Streckgrenze und Bruchdehnung bei 1420°C unter Vakuum während 2 h gesinterten Verbundwerkstoffen (Stahlcharge 0353) in Abhängigkeit von dem $\text{ZrO}_2$ -Gehalt. . . . .	82
6.32 Kaltfließkurven der bei $T_{rel}^{opt}$ gesinterten Stähle 0312, 0353 und 0363 sowie der Knetlegierung 1.4301, gestaucht bei $1 \text{ s}^{-1}$ . . . . .	83
6.33 Kaltfließkurven von bei 1420°C gesinterten Verbundwerkstoffen (Stahlcharge 0353) mit bis zu 10% $\text{ZrO}_2$ , aufgenommen bei einer Umformgeschwindigkeit von $1 \text{ s}^{-1}$ . . . . .	84
6.34 Martensitbildung in a) MMC2.5 und b) MMC10 nach dem Umformen bis zum Umformgrad von 1 mit Umformgeschwindigkeit von $1 \text{ s}^{-1}$ bei RT (Stahlcharge 0353), gesintert bei $T_{rel}^{opt}$ . . . . .	85
6.35 Elastizitätsmodul der gesinterten MMC2.5 in Abhängigkeit von der Dichte (Stahlcharge 0312). . . . .	86
6.36 Koeffizient $m$ in Abhängigkeit von Sinterzeit und -temperatur für MMC2.5 (Stahlcharge 0312). . . . .	86
6.37 Zusammenhang von Zugfestigkeit und Härte von MMC2.5 (Stahlcharge 0312), normiert mit dem Koeffizienten $m$ und mit der relativen Dichte $\rho_{rel}$ . . . . .	87

6.38	Festigkeit von MMC2.5 in Abhängigkeit von der relativen Dichte (Stahlcharge 0312). . . . .	87
6.39	Änderung des elektrischen Widerstands von MMC5 während des Sinters bis zu Sintertemperaturen von 1330°C und 1360°C und der Abkühlung (Stahlcharge 0353). . . . .	88
6.40	Relative Dichte von Stahl in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und -zeit. . . . .	90
6.41	Relative Dichte von MMC10 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und -zeit. . . . .	91
6.42	Relative Dichte von MMC30 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und -zeit. . . . .	91
6.43	Relative Dichte in Abhängigkeit von dem ZrO <sub>2</sub> -Gehalt und der Sinterzeit bei der Sintertemperatur von 1300°C. . . . .	92
6.44	Relative Dichte in Abhängigkeit von dem ZrO <sub>2</sub> -Gehalt und der Sinterzeit bei der Sintertemperatur von 1400°C. . . . .	93
6.45	Relative Dichte in Abhängigkeit von dem ZrO <sub>2</sub> -Gehalt und der Sinterzeit bei der Sintertemperatur von 1420°C. . . . .	93
6.46	Verdichtungsgeschwindigkeit $d\rho/dt$ nach Gl. 6.4 von MMC5 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. . . . .	94
6.47	Verdichtungsgeschwindigkeit $d\rho/dt$ nach Gl. 6.4 bei Temperatur von 1420°C in Abhängigkeit vom ZrO <sub>2</sub> -Gehalt. . . . .	94
7.1	Flussdiagramm zur Ergebnisdarstellung beim konduktiven Sintern. . . . .	101
7.2	Gefüge über ein Viertel des MMC5 mit $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ , gesintert ohne Graphitwärmeisolation (in jedem Gefügebild befinden sich links oben der HV10-Wert und rechts oben die relative Dichte) bei der Temperatur von 1100°C während der Dauer von 6 min. . . . .	102
7.3	Gefüge über ein Viertel des MMC5 mit $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ , gesintert mit Graphitwärmeisolation (in jedem Gefügebild befindet sich links HV10 und rechts die relative Dichte) bei einer Temperatur von 1100°C während der Dauer von 6 min. . . . .	103
7.4	Bestimmung des optimalen Vorsinterdrucks beim Sintern des MMC5 mit $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ . . . . .	104
7.5	Widerstandsverlauf für MMC20 mit $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ in Abhängigkeit vom Vorsinterdruck, gesintert bei einem Sinterdruck von 15 MPa und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min (Charge 0312). . . . .	104
7.6	Widerstandsverlauf für MMC5 mit $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ mit variiertem Sinterdruck, gesintert bei Vorsinterdruck von 40 MPa und Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min (Charge 0312). . . . .	105
7.7	Widerstandsverlauf für MMC20 mit $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ mit variierten Aufheizgeschwindigkeiten, gesintert bei Vorsinterdruck von 75 MPa und Sinterdruck von 15 MPa (Charge 0312). . . . .	106
7.8	Härteverteilung (HV10) über ein Viertel des MMC5 mit $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ , gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 150 K/min während 3 min mit 40 MPa Vor- und Sinterdruck bei Temperatur von a) 1150°C und b) 1200°C. .	107

7.9	Dichteverteilung über ein Viertel des MMC20 (Charge 0312) mit $\varnothing 50 \times 18$ mm <sup>2</sup> , gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei 1180°C mit 40 MPa-15 MPa (Vor- und Sinterdruck) während a) 6 min und b) 9 min. .	108
7.10	Gefügeaufnahme von MMC5 mit $\varnothing 50 \times 18$ mm <sup>2</sup> , gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei mittlerer Temperatur von 1100°C während der Dauer von 11 min mit 40 MPa-15 MPa. . . . .	108
7.11	Anbindung der ZrO <sub>2</sub> -Partikel an Stahlmatrix (Charge 0312) nach dem Sintern von MMC5 bei 1100°C während 11 min bei 40 MPa-15 MPa. . . . .	109
7.12	Gefügeentwicklung der bei 50 K/min/1100°C/5 min/40 MPa-40 MPa gesinterten MMC5 (Charge 0353) mit $\varnothing 12 \times 50$ mm <sup>2</sup> . 1 - Probenmitte; 2, 3 - Übergangsbereich zwischen Probenmitte und -rand; 4 - Probenrand und Stirnfläche mit Stempel. . . . .	110
7.13	Einfluss des ZrO <sub>2</sub> -Anteils auf den Widerstandsverlauf bei gleichen Sinterbedingungen und einem Vor- und Sinterdruck von 40 MPa-15 MPa mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min (Stahlcharge 0312, Probengeometrie $\varnothing 50 \times 18$ mm <sup>2</sup> ). . . . .	111
7.14	Dichteverteilung über ein Viertel des a) Stahls, b) MMC5 und c) MMC20, gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei ca. 1100°C während 8 min bei 40 MPa-15 MPa (Charge 0312, Probengeometrie $\varnothing 50 \times 18$ mm <sup>2</sup> ). . . . .	112
7.15	Monokliner ZrO <sub>2</sub> -Gehalt in gesintertem (1100°C, 9 min) und in gestauchtem bis 50% MMC5 (Charge 0312). . . . .	113
7.16	Zugfestigkeit, Fließgrenze und Bruchdehnung der Verbundwerkstoffe auf Basis der Charge 0312 in Abhängigkeit von ZrO <sub>2</sub> -Gehalt, gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei 40 MPa-28 MPa bei 1080°C mit Verweildauer von 12 min. . . . .	114
7.17	Zugfestigkeit, Fließgrenze und Bruchdehnung von MMC5 auf Basis der Stahlcharge 0312 und 0353 in Abhängigkeit von angelegtem Sinterdruck (Vorsinterdruck von 40 MPa), gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei 1080°C mit Verweildauer von 12 min. . . . .	114
7.18	Bruchfläche von MMC5, gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei 1080°C während 12 min bei 40 MPa-28 MPa (Charge 0312). . . . .	115
7.19	Eigenschaften von konventionell und konduktiv gesintertem MMC5 (Charge 0353) im Vergleich. Konventionelles Sintern von MMC5 bei 1420°C/2 h/Vakuum, Konduktives Sintern von MMC5 bei 50 K/min/1080°C/12 min/40MPa-40MPa. . . . .	116
7.20	Fließkurven von dem mit 50 K/min bei 1100°C während 8 min mit 40 MPa/15 MPa gesinterten MMC5 (Charge 0312), aufgenommen an Proben $\varnothing 6 \times 6$ mm <sup>2</sup> bei einer Umformgeschwindigkeit von $4 \times 10^{-4}$ s <sup>-1</sup> bei RT. Schematisch rechts unten ist die Probenentnahme für die Druckversuche angegeben. . .	117
7.21	Temperaturentwicklung in MMC5 mit $l_1 = 18$ mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei $I = 290$ A. . . . .	118
7.22	Temperaturentwicklung in MMC20 mit $l_1 = 18$ mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei $I = 290$ A. . . . .	119
7.23	Temperaturverteilung in MMC5 mit $l_1 = 18$ mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei $I = 290$ A. . . . .	120

7.24	Temperaturverteilung in MMC20 mit $l_1 = 18$ mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei $I = 290$ A. . . . .	120
7.25	Temperaturverteilung in MMC20 mit $l_1 = 18$ mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei $I = 268$ A. . . . .	121
7.26	Temperaturentwicklung in MMC5 mit $l_1 = 50$ mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei $I = 16,7$ A. . . . .	121
7.27	Temperaturverteilung für MMC5 mit $l_1 = 50$ mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei $I = 290$ A. . . . .	122
8.1	Flussdiagramm zur Ergebnisdarstellung beim Heißpressen. . . . .	125
8.2	Relative Dichte, offene Porosität und Korngröße von heißgepressten MMCs (Charge 0387) in Abhängigkeit von der Heißpresstemperatur. . . . .	127
8.3	Gefügeentwicklung von MMCs (Charge 0387) nach dem Heißpressen während 1 h in Abhängigkeit von der Heißpresstemperatur. . . . .	128
8.4	Härte und Kerbschlagarbeit von heißgepressten MMCs (Charge 0387) in Abhängigkeit von der Heißpresstemperatur. . . . .	129
8.5	Einfluss der Heißpresstemperatur auf das Kaltfließverhalten von MMC5 und MMC10 (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob). . . . .	130
8.6	Einfluss von $\text{ZrO}_2$ -Gehalt auf Kaltfließverhalten bei Heißpresstemperatur von $1250^\circ\text{C}$ (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob). . . . .	130
8.7	Kaltfließkurven der bei $1250^\circ\text{C}/1$ h/30 MPa heißgepressten Werkstoffe (Charge 0387) und der bei $1420^\circ\text{C}/2$ h/Vakuum gesinterten Werkstoffe (Charge 0353) in Abhängigkeit vom $\text{ZrO}_2$ -Gehalt. . . . .	131
8.8	Kaltfließkurven des über Heißpressen ( $1250^\circ\text{C}/1$ h/30 MPa), über konventionelles Sintern ( $1420^\circ\text{C}/2$ h/Vakuum) sowie über konduktives Sintern (50 K/min/6 min/40-15 MPa) hergestellten MMC5. . . . .	132
8.9	Einfluss der Heißpresstemperatur auf Zugeigenschaften von MMCs (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob). . . . .	133
8.10	Modellergebnis für Streckgrenze der bei $1200^\circ\text{C}/30$ MPa heißgepressten MMCs (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob) in Abhängigkeit von $\text{ZrO}_2$ -Gehalt und Sinterzeit. . . . .	133
8.11	Modellergebnisse für Zugfestigkeit der bei $1200^\circ\text{C}/30$ MPa heißgepressten MMCs (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob) in Abhängigkeit von $\text{ZrO}_2$ -Gehalt und Sinterzeit. . . . .	134
8.12	Modellergebnisse für Bruchdehnung der bei $1200^\circ\text{C}/30$ MPa heißgepressten MMCs (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob) in Abhängigkeit von $\text{ZrO}_2$ -Gehalt und Sinterzeit. . . . .	135
8.13	Eigenschaften des über Heißpressen ( $1250^\circ\text{C}/1$ h/30 MPa), über konventionelles Sintern ( $1420^\circ\text{C}/2$ h/Vakuum) und über konduktives Sintern (50 K/min/6 min/40-15 MPa) gesinterten MMC5. . . . .	135
8.14	Einfluss der Heißpresstemperatur (Route III) auf monoklinen $\text{ZrO}_2$ -Gehalt in bei 30 MPa während 1 h gesinterten MMC10. . . . .	136
8.15	Verteilung des monoklinen $\text{ZrO}_2$ -Gehaltes in MMC10 nach dem konventionellen Sintern bei $1350^\circ\text{C}/2$ h/Vakuum (Charge 16-7-6) bzw. bei $1420^\circ\text{C}/2$ h/Vakuum (Charge 0353), nach dem konduktiven Sintern bei 50 K/min/6 min/40-15 MPa (Charge 0312) sowie nach dem Heißpressen bei $1250^\circ\text{C}/1$ h/30 MPa (Charge 0387). . . . .	137

8.16 Gefügeaufnahme des Stahls 0387 nach dem Heißpressen ohne/mit abschließendem heißisostatischem Pressen. . . . .	138
8.17 Einfluss von Post-HIPing auf Zugeigenschaften des heißgepressten Stahls 0387. . . . .	138
9.1 Flussdiagramm zur Ergebnisdarstellung bei Entfestigung. . . . .	143
9.2 Auflösungsverhalten der Ausscheidungen im austenitischen Stahl AISI 304 (Charge 0353). . . . .	144
9.3 REM-Aufnahmen von austenitischem Stahl mit Cr-Karbiden. . . . .	144
9.4 Bei 1000°C experimentell ermittelte Fließkurven von Stahl, MMC5 und MMC10 mit einer relativen Dichte von 99%. . . . .	145
9.5 Maximale Fließspannung als Funktion von $\text{ZrO}_2$ -Anteil, Ausgangsdichte und Umformtemperatur. . . . .	146
9.6 Modellierte Fließkurven von MMC10 mit der $\rho_{rel}$ von 99%. . . . .	147
9.7 Dynamische Entfestigungskinetik von MMC10 ( $\rho_{rel}$ von 99%) als Funktion von Temperatur und Umformgrad. . . . .	147
9.8 Dynamische Entfestigungskinetik von MMC 10 bei Umformtemperatur von 1000°C als Funktion von Ausgangsdichte und Umformgrad. . . . .	148
9.9 Dynamische Entfestigungskinetik von MMC10 als Funktion von der Ausgangsdichte und Umformtemperatur bei einem Umformgrad von 1. . . . .	148
9.10 Härteprofil von Stahl, MMC5 und MMC10 als Funktion von Temperatur und vom $\text{ZrO}_2$ -Anteil bei Umformgeschwindigkeit von $1 \text{ s}^{-1}$ und Pausenzeit von 10 s. . . . .	149
9.11 Statische Entfestigungskinetik von MMC10 als Funktion von Temperatur und Umformgeschwindigkeit. . . . .	150
9.12 Gefügeentwicklung von MMC10 als Funktion von Pausenzeit und Temperatur bei Umformgeschwindigkeit von $1 \text{ s}^{-1}$ (A - Austenit, Z - Zirkoniumdioxid). . . . .	151
9.13 Relative Häufigkeit der Austenitkorngröße von MMC10 bei einer Umformgeschwindigkeit von $1 \text{ s}^{-1}$ und einer Pausenzeit von 1 s. . . . .	152
9.14 Statische Entfestigung von MMC10 als Funktion von der Temperatur und Pausenzeit bei der Umformgeschwindigkeit von $1 \text{ s}^{-1}$ . . . . .	152





# Tabellenverzeichnis

2.1	Einteilung der Legierungselemente auf austenit- und ferritbildende nach Schaeffler [89] sowie deren Einfluss auf die Martensitstarttemperatur nach Potak und Sagalevich [14]. . . . .	4
2.2	Mechanische Eigenschaften von in Literatur untersuchten austenitischen Stählen, hergestellt über pulvermetallurgische Route. . . . .	10
2.3	Eigenschaften von 3,5% Mg-PSZ (DIN EN 60672). . . . .	13
2.4	Beispiele für nicht ausreichende Eigenschaften [133]. . . . .	19
4.1	Chemische Zusammensetzung des Stahlpulvers AISI 304, in Ma.-%. . . . .	37
4.2	Partikelgrößenverteilung und Reindichte von Stahl-Chargen 1.4301. . . . .	37
4.3	Zusammensetzung des ZrO <sub>2</sub> -Pulvers, Gehalte in Ma.-%. . . . .	40
4.4	Partikelgrößenverteilung, Phasenanteil und Reindichte von Zirkoniumdioxid. . . . .	40
5.1	Dichte der extrudierten Stahlproben und MMC-Proben. . . . .	44
5.2	Versuchsbedingungen. . . . .	46
5.3	Modellmatrix. . . . .	46
5.4	Versuchsbedingungen bei der Ermittlung der Entfestigungskinetik. . . . .	51
5.5	Die für EBSD-Analyse angewendeten Gitterparameter [9]. . . . .	56
6.1	Koeffizienten der Regressionsgleichungen für Makrohärte und relative Dichte der unter Argon und Vakuum gesinterten Verbundwerkstoffe (Stahlcharge 0312 mit Mg-PSZ fein) in Abhängigkeit vom ZrO <sub>2</sub> -Anteil. . . . .	58
6.2	Relative Dichte, offene Porosität und Makrohärte des Stahls 0312 in Abhängigkeit von der Sinteratmosphäre nach dem Sintern bei 1350°C während 2 h. . . . .	59
6.3	Änderung der chemischen Zusammensetzung von Stahl 16-6-6 im Herstellungsprozess [Ma.-%]. . . . .	63
6.4	Mit FactSage® berechnete Schmelzintervalle und experimentell ermittelte optimale Sintertemperatur von Stahltyp 1.4301 und hoch Mn-haltige Stähle. . . . .	65
6.5	HV10 in Abhängigkeit von Partikelgrößenverteilung und Dichte des bei 1350°C während 2 h unter Vakuum gesinterten Stahls 16-7-6. . . . .	71
6.6	Relative Dichte von bei 1350°C während 2 h unter Vakuum gesinterten Stählen (0353 und 16-7-6) sowie MMC10 auf ihr Basis mit Zugabe von Mg-PSZ grob, Mg-PSZ fein und Y-PSZ. . . . .	71
6.7	Ferromagnetische Martensitanteile nach der Umformung bei RT mit einer Umformgeschwindigkeit von 1 s <sup>-1</sup> bis zu einem Umformgrad von 1 in Abhängigkeit vom ZrO <sub>2</sub> -Gehalt in MMCs, gesintert bei $T_{rel}^{opt}$ . . . . .	85
7.1	Phasenzusammensetzung von Mg-PSZ in Vol.-% nach dem Sintern bei 1150°C während 6 min bei 40 MPa-15 MPa bei Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min. . . . .	113

8.1	Funkenspektrometrie an der Stahlproben (Charge 0387). . . . .	127
8.2	Eigenschaften der bei 1380°C/2 h/Ar konventionell gesinterten sowie bei 1250°C/1 h/30 MPa heißgepressten Stähle und MMC10s (Stahlcharge 0387 mit Mg-PSZ grob). . . . .	134
8.3	Einfluss von Post-HIPing auf die relative Dichte und Korngröße des heiß- gepressten Stahls 0387. . . . .	137

# Formel- und Abkürzungsverzeichnis

## Latainische Symbole

<u>Symbol</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>Einheit</u>
$A$	Austenit bildendes Element	-
	Bruchdehnung	[%]
$A_5$	Bruchdehnung bei proportionalen Zugproben	[%]
$A_f$	Endtemperatur der Austenitbildung	[°C]
$A_s$	Starttemperatur der Austenitbildung	[°C]
$c_i$	Koeffizienten der Gleichungen für statistische Versuchsauswertung	-
$Cr_{\ddot{A}q}$	Chrom-Äquivalent	-
$Cr_{\ddot{A}q}(F)$	Chrom-Äquivalent der Ferrit bildenden Elemente	-
$Cr_{\ddot{A}q}(M)$	Chrom-Äquivalent der Martensit bildenden Elemente	-
$d_{10}$	Größenverteilung der Partikel, die größer als 10 Vol.-% der in der Probe insgesamt enthaltenen Teilchen sind	[µm]
$d_{50}$	Größenverteilung der Partikel, die größer als 50 Vol.-% der in der Probe insgesamt enthaltenen Teilchen sind,	[µm]
	Korngröße	[µm]
$d_{90}$	Größenverteilung der Partikel, die größer als 90 Vol.-% der in der Probe insgesamt enthaltenen Teilchen sind	[µm]
$E$	Elastizitätsmodul	[GPa]
$E_{exp}$	Experimentell ermittelter E-Modul	[GPa]
$E_{rel}$	Relativer E-Modul	-
$E_{th}$	Theoretischer E-Modul	[GPa]
$f$	Kreisformfaktor	-
$F$	Ferrit bildendes Element	-
	Kraftwirkung	-
	Fläche	[µm <sup>2</sup> ]
$F_{Kal}$	Kraftwirkung der Kalibrationsprobe	-
$F_X$	Kraftwirkung der untersuchten Probe	-
$k$	Mengen- bzw. Frequenzfaktor	[s <sup>-1</sup> ]
$K$	Koeffizient	-
$K_{1c}$	Bruchzähigkeit	[MPa√m]
$k_f$	Maximale Fließspannung der Fließkurve	[MPa]
$K_F$	Koeffizient der Ferritbildung	-
$K_M$	Koeffizient der Martensitbildung	-

$I$	Elektrischer Strom	[A]
$l$	Länge	[m]
$m$	Masse,	[kg]
	Koeffizient (Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul und relativer Dichte)	-
$m_X$	Masse der Probe mit unbekanntem Volumenanteil	[g]
$m_{Kal}$	Masse der Kalibrationsprobe	[g]
$M_f$	Endtemperatur der Martensitbildung,	[°C]
	Endtemperatur der t-m-Umwandlung	[°C]
$M_s$	Starttemperatur der Martensitbildung,	[°C]
	Starttemperatur der t-m-Umwandlung	[°C]
$n$	Verfestigungsexponent	-
$Ni_{\ddot{A}q}$	Nickel-Äquivalent	-
$P$	Druck	[MPa]
	Gesamtporosität	[%]
$P_{op}$	Offene Porosität	[%]
$q$	Avrami-Exponent	-
$Q$	Aktivierungsenergie	[J/mol]
$R$	Elektrischer Widerstand	[Ω]
	Universelle Gaskonstante, 8,3145	[J/(mol·K)]
$R_m$	Zugfestigkeit	[MPa]
$R_{p0,2}$	Streckgrenze	[MPa]
$S$	Sigmaphase bildendes Element	-
$t$	Zeit	[s]
$t_{0,5}$	Zeit für die 50%-ige statische Rekristallisation	[s]
$t_{sint}$	Sinterzeit	[s]
$T$	Temperatur	[°C]
$T_{HP}$	Heißpresstemperatur	[°C]
$T_{liq}$	Liquidustemperatur	[°C]
$T_{sint}^{opt}$	Optimale Sintertemperatur	[°C]
$T_{rel}$	Relative Sintertemperatur	-
$T_{rel}^{opt}$	Optimale relative Sintertemperatur	-
$T_{sint}$	Sintertemperatur	[°C]
$T_{sol}$	Solidustemperatur	[°C]
$U$	Spannung	[V]
	Umfang	[μm]
$V_{op}$	Volumen der offenen Poren	[μm <sup>3</sup> ]
$V_k$	Körpervolumen	[μm <sup>3</sup> ]
$V_X^{ferro}$	Ferromagnetischer Volumenanteil der untersuchten Probe	[%]
$V_{Kal}^{ferro}$	Ferromagnetischer Volumenanteil der Kalibrationsprobe	[%]
$X_{dyn}$	Dynamisch rekristallisierter Anteil	[%]
$z_1, z_2$	Parameter des ZrO <sub>2</sub> -Ansatzes	-

$Z$	ZrO <sub>2</sub> -Gehalt	[Vol.-%]
-----	--------------------------	----------

## Griechische Symbole

<u>Symbol</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>Einheit</u>
$\delta$	Ferrit mit kubisch raumzentrierter Kristallstruktur	-
$d\rho/dt$	Verdichtungsgeschwindigkeit der relativen Dichte	[%/min]
$\sigma$	Spannung	[MPa]
$\sigma_A$	Auslösespannung	[MPa]
$\sigma_M$	Mittlere Festigkeit des Metalls	[MPa]
$\sigma_K$	Mittlere Festigkeit der Keramik	[MPa]
$\sigma_W$	Wahre Spannung	[MPa]
$\sigma_F$	Fließspannung	[MPa]
$\sigma_{F0}$	Anfangsfließspannung	[MPa]
$\sigma_{DRV}$	Fließspannung der dynamischen Erholung	[MPa]
$\sigma_{DRX}$	Fließspannung der dynamischen Rekristallisation	[MPa]
$\gamma$	Austenit mit kfz-Kristallstruktur	-
$\varepsilon$	Martensit mit hdp-Kristallstruktur	-
	Dehnung	[%]
$\varepsilon_{gl}$	Gleichmaßdehnung	[%]
$\alpha'$	Martensit mit krz-Kristallstruktur	-
$\rho_{exp}$	Experimentelle Dichte	[%]
$\rho_{rein}$	Reindichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{rel}$	Relative Dichte	[%]
$\rho_{roh}$	Rohdichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_L$	Dichte des Wassers	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\Theta$	Thermodynamische bzw. absolute Temperatur	[K]
$\vartheta_B$	Bezugstemperatur	[°C]
$\vartheta$	Temperatur	[°C]
$\varphi$	Umformgrad	-
$\varphi_c$	Kritischer Umformgrad	-
$\dot{\varphi}$	Umformgeschwindigkeit	[s <sup>-1</sup> ]

**Abkürzungen**

BN	Bornitrid
CIP	Cold Isostatic Pressing (Kaltisostatisches Pressen)
CMC	Ceramic-Matrix-Composite (Keramik-Matrix-Verbundwerkstoff)
DTT	Deformation-Temperature-Transformation Diagram
(ZTU)	(Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild)
EBSD	Electron Back-Scatter Diffraction (Rückstreuelektronenbeugung)
EBSP	Electron Back-Scatter Pattern (Beugungsbild in Rückstreuelektronen)
EDS	Electro Discharge Sintering (Electro-Entladungs-Sintern)
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EMIB	Elektro-mechanische Impulsbearbeitung
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FSZ	Fully Stabilized Zirconia (vollstabilisiertes Zirkoniumdioxid)
GPSN	Gasdruckgesintertes $Si_3N_4$
hdp	Gitter mit hexagonal dichtester Packung
HIP	Heißisostatisches Pressen
HIPSN	Heißisostatisch gepresstes $Si_3N_4$
HP	Heißpressen
kfz	Kubisch-flächenzentriertes Gitter
krz	Kubisch-raumzentriertes Gitter
kub. (k)	Kubische Phase
MMC	Metal-Matrix-Composite (Metall-Matrix-Verbundwerkstoff)
mon. (m)	Monokline Phase
PM	Pulvermetallurgie
PSZ	Partially Stabilized Zirconia (teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SEI	Secondary Electron Image (Aufnahme in Sekundärelektronen)
SLS	Selektives Lasersintern
SPS	Spark Plasma Sintering (Spark-Plasma-Sintern)
STT	Stress-Temperature-Transformation Diagram
tetr. (t)	Tetragonale Phase
TRIP	Transformation Induced Plasticity (umwandlungsinduzierte Plastizität)
TWIP	Twinning Induced Plasticity (zwillingsinduzierte Plastizität)
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystal (tetragonales polykristallines $ZrO_2$ )

# 1 Einleitung

Die Industriegesellschaften mit einem hohen Grad an Mobilität haben insbesondere aus energetischer Sicht ein großes Interesse daran, neue Materialien und Werkstoffe herzustellen mit dem Ziel einer spezifischen Masseverringerung, Steigerung der Festigkeit im Gebrauchszustand sowie guter Verarbeitbarkeit bei akzeptabler Recyclingfähigkeit. Diesen steigenden Ansprüchen können konventionelle Werkstoffe zunehmend seltener gerecht werden. In dieser Hinsicht bietet sich eine Erweiterung der Werkstoffpalette durch geeignete Kombination von unterschiedlichen Werkstoffen an. Hier handelt es sich um die Kategorie der Verbundwerkstoffe. Sie zeichnen sich einerseits durch besondere Eigenschaften und andererseits durch anspruchsvollere Herstellungsrouten aus. Hierzu zählen z. B. die Karbonfaserwerkstoffe, die sich durch hohe Festigkeiten bei vergleichsweise geringem Gewicht auszeichnen.

Die vorliegende Arbeit hat es sich zum Ziel gesetzt, einen Werkstoff aus einer Kombination von Metall und Keramik zu erzeugen, der z. B. für Strukturteile im Automobilbau bevorzugt dort eingesetzt werden kann, wo es sowohl auf Festigkeit als auch auf ein hohes Energieabsorptionsvermögen ankommt, das im Falle eines Crashes die gefährliche Stoßbelastung der Insassen vermindert. Die neuen TRIP-Matrix-Composite-Werkstoffe (bzw. Metall-Matrix-Composite - MMC), verstärkt durch mit MgO teilstabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (Mg-PSZ, Partially Stabilized Zirconia), gestatten es, durch die Besonderheiten der beteiligten Phasen eine gute Eigenschaftskombination hinsichtlich hoher Festigkeits- und Dehnungswerte zu ermöglichen. Beide Komponenten - Mg-PSZ und ein austenitischer TRIP-Stahl - weisen dehnungsinduzierte Phasenumwandlungen auf, die zu einer höheren Festigkeit mit hohem Energieabsorptionsvermögen beitragen können. Diese Werkstoffe lassen sich vorteilhaft bei der Fertigung von Struktur- und sicherheitsrelevanten Bauteilen, wie z. B. Quer- und Längsträgern, A- und B-Säulenverstärkungen sowie Crash-Absorber einsetzen. Außerdem tragen diese Composite aufgrund der leichteren Keramikphase zu einer mehr oder weniger großen Gewichtseinsparung bei. Als Anwendungsgebiete des neuen Verbundwerkstoffes bieten sich Crashstrukturen und verschleißbeanspruchte Komponenten im Maschinenbau an.

Die folgenden Aspekte haben die Herstellung der Composite-Werkstoffe beeinflusst:

- Der TRIP-Matrix-Composite ist ein neuer Werkstoff und hat kein Analogon.
- Die Mg-PSZ-Keramik und der austenitische Stahl haben unterschiedliche Schmelztemperaturen, so dass ihre Verdichtung mittels Festphasensintern, wie in der Industrie, einen komplizierten Prozess darstellt. Ein großes Interesse besteht darin, den technologischen Prozess zu verstehen und optimal zu steuern.
- Ein großes Interesse besteht auch darin, den Einfluss des Werkstoffaufbaus (Anteil und Geometrie der Poren,  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt, Korngröße etc.) auf seine Eigenschaften zu analysieren.

- Die hohen Sintertemperaturen und langen Sinterzeiten sowie die chemische Zusammensetzung von Stahl und Keramik tragen zu einer Destabilisierung der Keramik bei. Damit besteht das Composite-Gefüge nach der Herstellung aus unerwünschter monokliner  $\text{ZrO}_2$ -Phase. Das gesinterte Composite soll jedoch möglichst hohe Anteile an umwandlungsfähigem tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  und metastabiler Austenitphase besitzen.

Für die Herstellung von MMCs mit über den Probenquerschnitt homogen verteilten  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln bieten sich besonders Verfahren der Pulvermetallurgie an. Zu diesen Verfahren zählen konventionelles Sintern, konduktives Sintern und Heißpressen, welche sich hinsichtlich Erwärmungsart, Druckaufbau, Sintertemperatur und -zeiten, sowie Verdichtungsmechanismen unterscheiden.



## 2 Stand von Wissenschaft und Technik

Die Arbeit stützt sich thematisch im Wesentlichen auf die Gebiete:

- Stahlpulver 1.4301 in der Pulvermetallurgie
- $\text{ZrO}_2$ -Keramik in der Pulvermetallurgie
- Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe
- Konventionelles Sintern von Metallkeramiken
- Konduktives Sintern von Metallkeramiken
- Heißpressen von Metallkeramiken
- Nachverdichten von Metallkeramiken

### 2.1 Stahlpulver 1.4301 in der Pulvermetallurgie

In den letzten Jahrzehnten beobachtet man einen kräftigen Zuwachs des Bedarfs an Eisen- und Stahlpulver. Die Tendenz beruht derzeit im Wesentlichen auf einer Ausweitung des Anwendungsspektrums, besonders stark in der Automobilindustrie, u. a. bei der Herstellung von Planetenträgern (s. Bild 2.1), Synchronringen für PKW-Getriebe und Freilauftringen. Ein besonderer Vorteil der austenitischen rostfreien Stähle besteht u. a. in guten mechanischen Eigenschaften neben dem hohen Korrosionswiderstand. Dabei werden die rostfreien Stähle oft im Abgassystem eingesetzt, z. B. als Außenmantel, Abgaskrümmern, Verbindungsrohr, Schalldämpfer etc.



**Bild 2.1:** Planetenträger (Firma Pulsgetriebe®), <http://www.pulsgetriebe.de>.

Das austenitische Gefüge von Stählen mit einem Gehalt von ca. 18% Cr und von 8% bis 15% Ni kann in Abhängigkeit von der konkreten Zusammensetzung stabil und metastabil

sein. Die Austenitstabilität kann man als Widerstand des Ausgangsgefüges gegenüber einer Phasenumwandlung ansehen.

Die Legierungselemente unterteilt man entsprechend deren Wirkung auf den Kristallaufbau auf ferritbildende und austenitbildende Elemente (Tabelle 2.1). Die Einflüsse der ferritbildenden und austenitbildenden Elemente auf den zu erwartenden Gefügestand von Vielstoffsystemen wurden anhand von Chromäquivalent  $Cr_{\ddot{A}q}$  (Elemente analog zum Chrom vergrößern  $\delta$ -Ferritgehalt) und Nickeläquivalent  $Ni_{\ddot{A}q}$  (Elemente analog zum Nickel reduzieren  $\delta$ -Ferritgehalt) zusammengefasst und im Schaeffler-Diagramm wiedergegeben [89]. Potak und Sagalevich berücksichtigen in ihrem Gefügeschaubild zusätzlich die Wirkung der Legierungselemente auf die Martensitstarttemperatur [14], gezeigt in Tabelle 2.1.

**Tab. 2.1:** Einteilung der Legierungselemente auf austenit- und ferritbildende nach Schaeffler [89] sowie deren Einfluss auf die Martensitstarttemperatur nach Potak und Sagalevich [14].

	Cr	Mo	Si	Al	Ti,Nb, V,W
Nach Schaeffler	↑↑↑F ↑S	↑↑F	↑↑F	-	↑F
Nach Potak und Sagalevich	↑↑F ↓↓↓M <sub>S</sub>	↑↑F ↓↓↓M <sub>S</sub>	↑↑↑F ↓↓M <sub>S</sub>	↑↑↑F ↑M <sub>S</sub>	-
	Ni	Mn	C	N	Co
Nach Schaeffler	↑↑↑A	↑↑A ↑S	↑↑↑A	↑↑↑A	-
Nach Potak und Sagalevich	↑↑↑A ↓↓↓M <sub>S</sub>	↑↑↑A ↓↓↓M <sub>S</sub>	↑↑↑A ↓↓↓M <sub>S</sub>	↑↑↑A ↓↓↓M <sub>S</sub>	↑↑A ↓M <sub>S</sub>

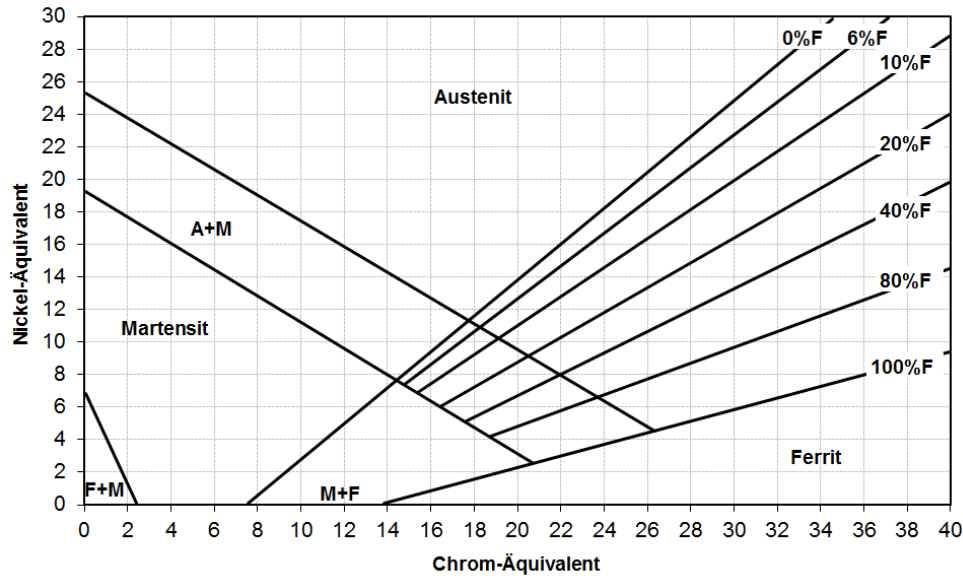
↑↑↑ bzw. ↓↓↓ - sehr starker Effekt, ↑↑ bzw. ↓↓ - starker Effekt,  
 ↑ bzw. ↓ - schwacher Effekt, F - Ferritbildner, A - Austenitbildner,  
 S - Sigmabildner, M<sub>S</sub> - Martensitstarttemperatur.

Für das Schaeffler-Gefügediagramm im Bild 2.2 sind die Wirksummen wie folgt berechnet:

$$Cr_{\ddot{A}q} = \%Cr + 1,4\%Mo + 0,5\%Nb + 1,5\%Si + 2\%Ti \quad (2.1)$$

$$Ni_{\ddot{A}q} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30\%C + 30\%N \quad (2.2)$$

Die Autoren Potak und Sagalevich haben auf einige Nachteile des Schaeffler-Diagramms hingewiesen: i) die Betrachtung der Autoren der Legierungselemente von der Seite ihrer Wirkung auf Austenit- und Ferritbildung, während diese gewisse Rolle auf die Martensitstarttemperatur ausüben; ii) die Grenzlinien zwischen Austenit- und Martensitbereichen im Gebiet des Delta-Ferrites sind linear [103]. Daher ist das Schaeffler-Diagramm für die Bestimmung des Ferritanteils sehr präzise, die Einteilung der Stähle in austenitische, austenitisch-martensitische bzw. martensitische Klasse ist aber ungenau.



**Bild 2.2:** Gefügediagramm der nichtrostenden Stähle nach Schaeffler, Abbildung nach [89].

Das Gefügediagramm nach Potak und Sagalevich ist dem Bild 2.3 zu entnehmen [14]. Die Berechnung von Chrom-Äquivalent der Ferritbildung  $Cr_{\ddot{A}q}(F)$  und Chrom-Äquivalent der Martensitbildung  $Cr_{\ddot{A}q}(M)$  erfolgt nach den folgenden Formeln:

$$Cr_{\ddot{A}q}(F) = \%Cr - 1,5 \cdot \%Ni + 2 \cdot \%Si - 0,75 \cdot \%Mn - K_F \cdot (\%C + \%N) + \%Mo + 4 \cdot \%Al + 4 \cdot \%Ti + 1,5 \cdot \%V + 0,5 \cdot \%W + 0,9 \cdot \%Nb - 0,6 \cdot \%Co - 0,5 \cdot \%Cu \quad (2.3)$$

$$Cr_{\ddot{A}q}(M) = 20 - [\%Cr + 1,5 \cdot \%Ni + 0,7 \cdot \%Si + 0,75 \cdot \%Mn + K_M \cdot (\%C + \%N) + 0,6 \cdot \%Mo + 1,5 \cdot \%V + 1,1 \cdot \%W + 0,2 \cdot \%Co + 0,2 \cdot \%Cu + 1,9 \cdot \%Ti - 0,1\%Al] \quad (2.4)$$

Dabei sind  $K_F$  und  $K_M$  nach  $K_F = -25,73 \cdot \log(\%C + \%N) + 10,05$  und  $K_M = -30,86 \cdot \log(\%C + \%N) + 9,12$  berechnet. Bei einem Gehalt von  $> 5\% Ni$  erfolgt seine Berechnung in  $Cr_{\ddot{A}q}(F)$  nach  $-(2,5 + \%Ni)$ .

In Stählen mit metastabilen austenitischen bzw. austenitisch-martensitischen Gefügen können unter äußerer Beanspruchung TRIP-Effekt (Transformation Induced Plasticity), TWIP-Effekt (Twinning Induced Plasticity) und Plastizität durch Entstehung von Deformationsbänder hervorgerufen werden. Diese Effekte entstehen durch unterschiedliche Gleitprozesse, Zwillingsbildungen und Scherungen und werden vom Prozess der Versetzungsbewegungen begleitet [132].

Die TRIP-Stähle erfahren eine verformungsinduzierte Umwandlung des metastabilen Austenits in Martensit unter plastischer Deformation. Wenn während der äußeren Beanspruchung im Austenit die verformungsinduzierte Zwillingsbildung erfolgt, spricht man vom TWIP-Effekt. Die TRIP- und TWIP-Effekte können in hochlegierten Stählen parallel ablaufen und als Folge eine Zunahme der Zugfestigkeit mit gleichzeitig steigender Plastizität sowie Rissbeständigkeit korrosionsbeständiger Stähle hervorrufen [132], [36].

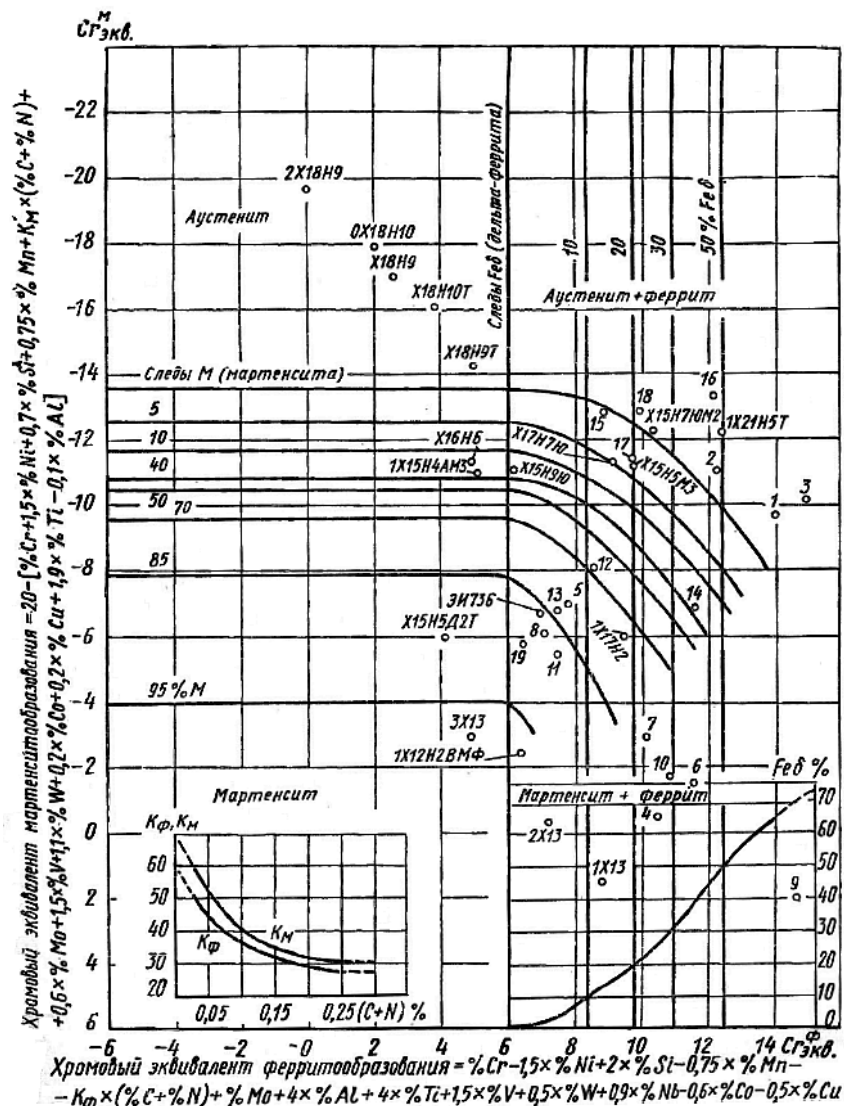
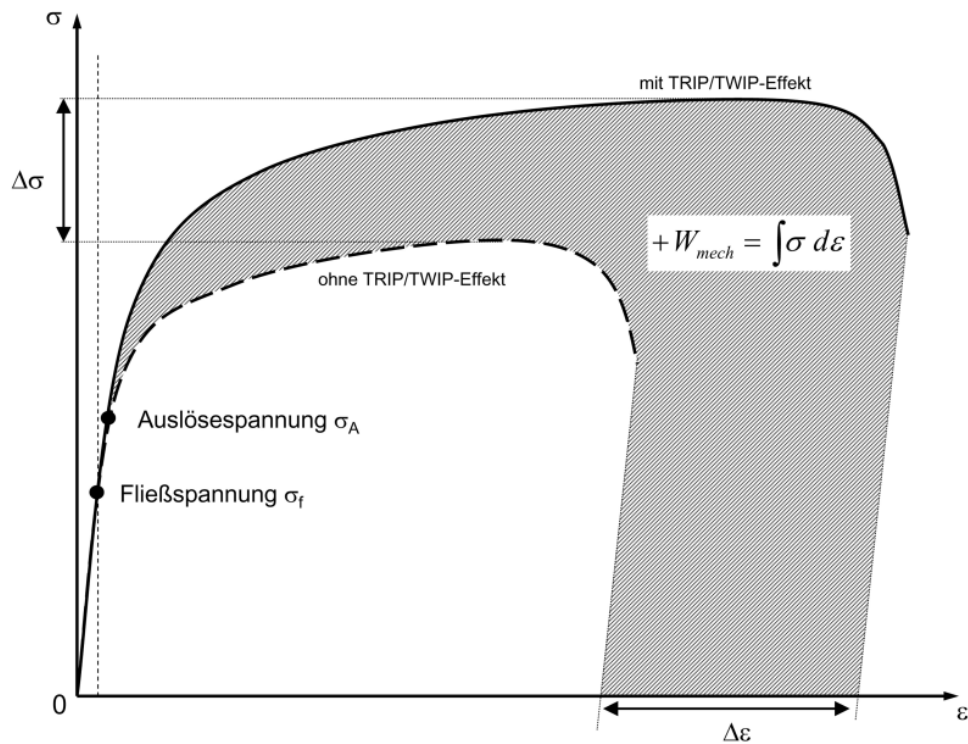


Bild 2.3: Gefügediagramm der umformbaren rostfreien Stähle nach Potak und Sagalevich [14].

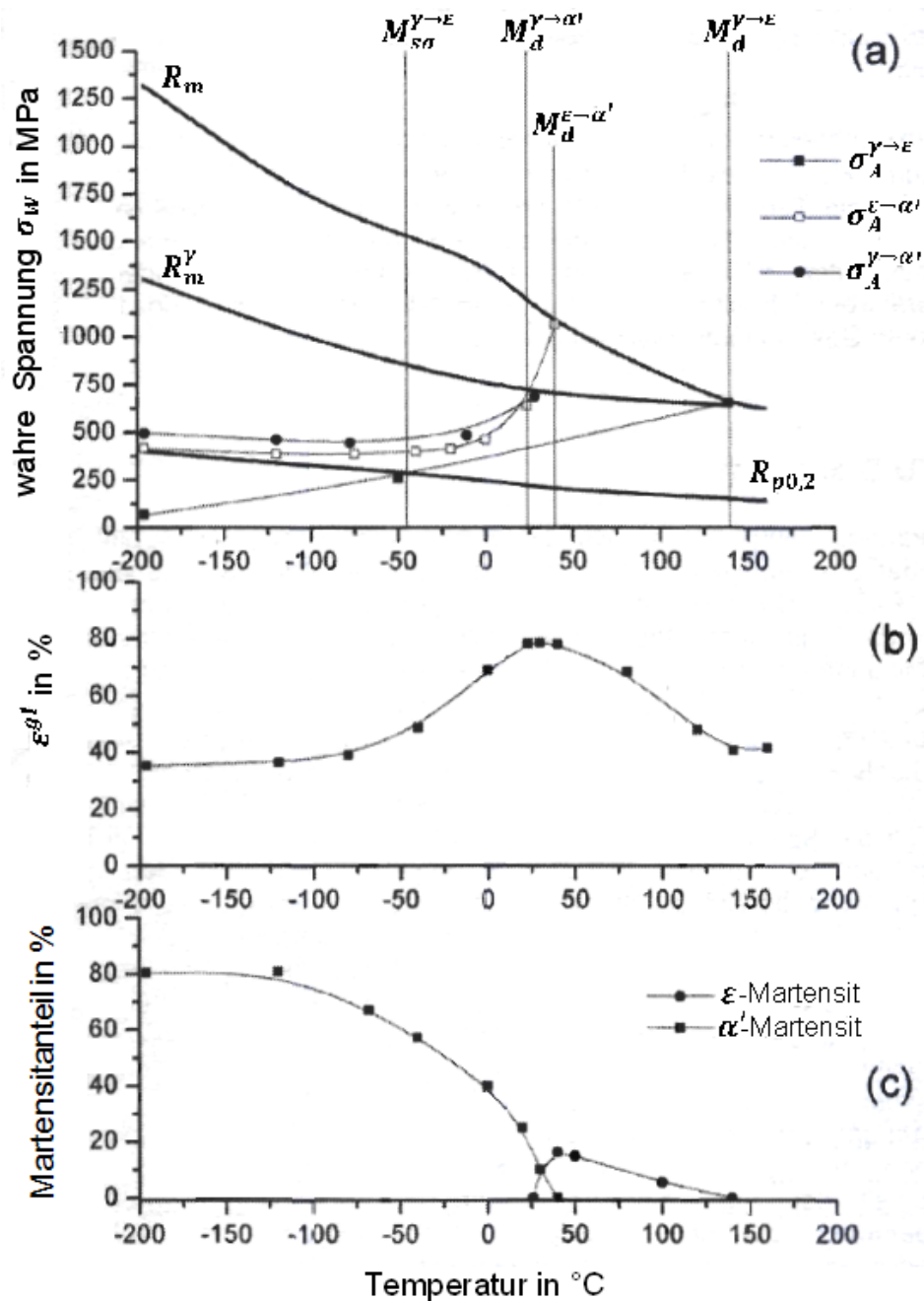
Im Bild 2.4 sind schematisch die Spannungs-Dehnungskurven eines austenitischen Stahls ohne TRIP/TWIP-Effekt und eines Stahls, der einen TRIP/TWIP-Effekt erfahren hat, enthalten. Die Umformung eines TRIP/TWIP-fähigen Stahls ist mit einer aufzuwendenden mechanischen Mehrarbeit verbunden und bewirkt ein erhöhtes Energieabsorptions- bzw. Umformvermögen. Bei der Auslösespannung  $\sigma_A$ , die typischerweise zwischen Fließspannung und Zugfestigkeit von Stahl liegt, wird der TRIP- bzw. TWIP-Effekt ausgelöst. Wenn die Auslösespannung unterhalb der Fließspannung liegt, findet eine spannungsinduzierte Martensitbildung statt. Im Fall, dass beide Spannungen annähernd gleich hoch sind, wird der maximale TRIP-Effekt ausgelöst, der sich in einem durch verformungsinduzierte Martensitbildung hervorgerufenen besonders großen Dehnungsbeitrag auszeichnen wird. Die Mechanismen zur Erhöhung der Festigkeit von TRIP/TWIP-Stählen resultieren sowohl aus einer mit der Volumenexpansion verbundenen Martensitbildung und der dadurch hervorgerufenen Versetzungsbildung als auch aus der Entstehung von Stapelfehlern und Zwillingen [58].



**Bild 2.4:** Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms von Stählen mit TRIP/TWIP- und ohne TRIP/TWIP-Effekt im Vergleich [131].

Gutte und Weiß haben in ihrer Arbeit [48] die Konstruktion der speziellen Spannungs-Temperatur-Umwandlungsdiagramme (STT von Stress-Temperature-Transformation) für den Stahl 1.4301 mittels der Analyse der spannungs- und verformungsinduzierten ( $\gamma \rightarrow \varepsilon$ ), ( $\varepsilon \rightarrow \alpha'$ ), ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ )-Martensitbildungen in Abhängigkeit von äußerer Spannung und Temperatur dargestellt (Bild 2.5). Im STT-Diagramm sind die experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeiten wahrer Spannungen eingetragen, die die Martensitbildungen auslösen. Die Kenntnis solcher Diagramme gestattet es, die gewünschte Eigenschaftskombination unter Berücksichtigung des Gefüges durch die Ausnutzung des TRIP-Effekts einzustellen. Die im SFB 799 neu entwickelten hoch legierten Cr-Mn-Ni-Stähle weisen eine geringe Starttemperatur der Martensitbildung ( $M_s$ ) sowie Start- und Endtemperatur der martensitisch-austenitischer Umwandlung ( $A_s$  und  $A_f$ ) mit der Zunahme von Ni- und Mn-Gehalt auf [58]. Der Stahl aus dieser Reihe mit 16% Cr, 6% Mn und 6% Ni zeigt TRIP- und TWIP-Effekte. Diese Effekte üben einen temperaturabhängigen Einfluss auf die Auslösungsspannung der verformungsinduzierten Umwandlungsprozesse, auf die charakteristischen Temperaturen, auf Streckgrenze und Festigkeit in STT-Diagrammen sowie auf Austenitdehnung, spannungsinduzierte Zwillings- und Martensitbildung in DTT-Diagrammen (Deformation-Temperature-Transformation) [70] aus.

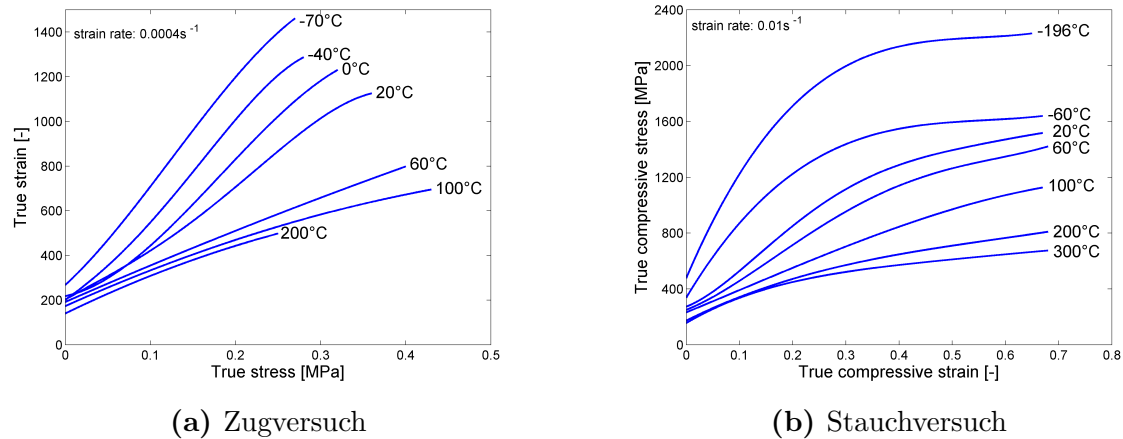
Das Bild 2.6 stellt die gewonnenen Fließkurven aus den Zug- und Druckversuchen des Stahls 16-6-6 (16% Cr, 6% Ni und 6% Mn) in Abhängigkeit von der Temperatur dar [88]. Die mechanischen Eigenschaften der hochlegierten Cr-Mn-Ni-Stähle mit variiertem Ni-Gehalt wurden in der Arbeit von Jahn präsentiert [59].



**Bild 2.5:** STT-Diagramm für den Stahl 1.4301 (a) mit resultierender maximaler Gleichmaßdehnung aus dem Zugversuch (b) und spannungs- bzw. verformungsinduziert gebildeten  $\epsilon$ - und  $\alpha'$ -Martensitanteilen [48].

Nur wenige Arbeiten haben sich mit der Untersuchung vom Stahltyp 1.4301 (bzw. AISI 304) auf dem Weg der Pulvermetallurgie befasst - im Gegensatz zur metallurgischen Route. Die Tabelle 2.2 fasst die mechanischen Eigenschaften und die erzielte Dichte der untersuchten Stähle, hergestellt über verschiedene Sinterverfahren bei definierten Sinterbedingungen, zusammen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die mechanischen Eigenschaften und die Dichte erwartungsgemäß sowohl von der Herstellungstechnologie als auch von Sintertemperatur, -zeit, -atmosphäre und -druck abhängig sind. Bei dem konventionellen Festphasensintern spielt neben der diffusionsaktivierenden Sintertemperatur

die Sinteratmosphäre eine entscheidende Rolle. Ferner werden diese Einflussgrößen näher diskutiert.



**Bild 2.6:** Fließkurven des Stahls 16-6-6 in Abhängigkeit von der Temperatur, Abbildung nach [88]

Der Einfluss der Atmosphäre entsteht durch chemische Einwirkung auf die Pulveroberfläche sowie physikalisch durch deren Druck. Zu den typischen Sinteratmosphären der rostfreien austenitischen Stähle zählen Wasserstoff, Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch, dissoziierter Ammoniak und Vakuum, die aus der Sicht der Beibehaltung von guten Korrosionseigenschaften neben dem Streben nach guten mechanischen Eigenschaften ausgewählt wurden [66]. Für das Sintern unter einer Wasserstoff- und Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre ist der Taupunkt der Atmosphäre und die Abkühlgeschwindigkeit von der Sintertemperatur entscheidend, um die Oxidationsbildung an den Partikelgrenzen zu vermeiden. Dem Sintern unter Wasserstoffatmosphäre werden am häufigsten die austenitischen kohlenstoffarmen (ca. 0,03% C) Stähle unterzogen [29]. Die Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre zeichnet sich gegenüber der reinen Wasserstoffatmosphäre durch niedrigere Kosten und durch einen besseren Werkstoffwiderstand gegenüber Pitting-Korrosion aus. Der niedrige Stickstoffgehalt im Gasgemisch, wie z. B.  $\text{H}_2 + 10\% \text{N}_2$  oder  $\text{H}_2 + 25\% \text{N}_2$ , die entsprechend der chemischen Zusammensetzung ausgewählte Abkühlgeschwindigkeit und Sintertemperatur, sollen die  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Bildung, die Korrosion begünstigen, vermeiden. Die Absorption des geringen Stickstoffgehaltes durch den Stahl aus der Sinteratmosphäre erhöht die Festigkeit und die Fließgrenze des Werkstoffes, ohne dass sich der Korrosionswiderstand verschlechtert. Entsprechend der Tabelle 2.2 weisen die unter  $\text{NH}_3$ - und  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bzw.  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ -Gasgemischen gesinterten Werkstoffe höhere Fließgrenzen und Festigkeiten bei verminderter Dehnung auf - im Gegensatz zum Sintern unter anderen Atmosphären. Der Stickstoff aus der Atmosphäre diffundiert in den Werkstoff. Abhängig vom Atmosphärendruck, von der Sintertemperatur, von der Verweildauer bei Sintertemperatur und von der chemischen Zusammensetzung des Stahls geht der Stickstoff in feste Lösung oder bildet eine  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Phase [8], [125], [75]. In [87] hat die Entstehung der  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Phase an den Partikelgrenzen vor allem die Werkstoffverdichtung vermindert. Außerdem weist so ein Gefüge ein ferromagnetisches Verhalten auf [37], [38]. Im Fall der festen Lösung von Stickstoff, lagert er sich in den Kristallräumen des  $\alpha$ -Eisens auf Zwischengitterplätzen an und es kommt zur Bildung von Cottrell-Wolken. Daraus ergibt sich eine Erhöhung der mechanischen Kennwerte, wie jene von Festigkeit und Verschleißwiderstand [26]. Ein optimaler  $\text{N}_2$ -Gehalt im

H<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>-Gasgemisch wurde beim Sintern des Stahls 310L von 10% und des Stahls 316L von 15%, in Bezug auf die Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung von Sintergut und seinen Eigenschaften, empfohlen [4].

**Tab. 2.2:** Mechanische Eigenschaften von in Literatur untersuchten austenitischen Stählen, hergestellt über pulvermetallurgische Route.

Stahltyp	Herstellungsbedingungen			$\rho_{rel}$ [%]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	A [%]	Quelle
303L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	-	H <sub>2</sub>	86,3	144	325	25	[66]
303L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	-	NH <sub>3</sub>	87,3	312	470	13	[66]
304L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1288°C	-	Vakuum	87,6	185	393	27	[66]
304L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	-	NH <sub>3</sub>	86,7	339	525	16	[66]
304L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	-	H <sub>2</sub>	85,8	148	338	27	[66]
304 <sup>2)</sup>	<sup>2)</sup> 1200°C	3 h	120 MPa	100	280	660	85	[110]
304 <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1350°C	2 h	Ar	90	205	524	46	[68]
304+0,5%FeB <sup>1)2)</sup>	<sup>1)</sup> 1300°C	1 h	Vakuum	98,1	338	527	8	[83]
	<sup>2)</sup> 1200°C	1 h	120 MPa					
SUS304 <sup>3)</sup>	<sup>3)</sup> 900°C	5 min	50 MPa	-	-	570	-	[81]
310L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	45 min	H <sub>2</sub>	89,5	183	389	28	[4]
310L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	45 min	H <sub>2</sub> + 10%N <sub>2</sub>	89,5	298	499	19	[4]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1288°C	-	Vakuum	86,4	216	405	22	[66]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	45 min	H <sub>2</sub>	87,9	134	334	21	[4]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	45 min	H <sub>2</sub> + 10%N <sub>2</sub>	88,1	239	419	18	[4]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	45 min	H <sub>2</sub> + 15%N <sub>2</sub>	88	262	431	15	[4]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	-	H <sub>2</sub>	82,5	161	333	22	[66]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	-	NH <sub>3</sub>	82,1	192	375	18	[66]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1316°C	-	H <sub>2</sub> + 10%N <sub>2</sub>	82,3	190	352	19	[66]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1360°C	2 h	H <sub>2</sub>	97	-	473	58	[57]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1360°C	2 h	H <sub>2</sub> + 25%N <sub>2</sub>	95,6	-	535	31	[57]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1360°C	2 h	N <sub>2</sub> + 15%H <sub>2</sub>	95	-	565	28	[57]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1360°C	2 h	N <sub>2</sub>	94,5	-	577	25	[57]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1375°C	1 h	N <sub>2</sub>	91	457	688	29	[79]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1375°C	1 h	N <sub>2</sub> + 10%H <sub>2</sub>	93	451	765	32	[79]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1375°C	1 h	Ar <sub>2</sub> + 10%H <sub>2</sub>	98	280	630	52	[79]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1375°C	1 h	Ar	98	218	615	52	[79]
316L <sup>1)</sup>	<sup>1)</sup> 1400°C	1 h	-	87,5	-	398	63	[100]
316L <sup>4)</sup>	<sup>4)</sup> 1400°C	1 h	2,45 GHz/6 kW	84,6	-	156	3	[100]

<sup>1)</sup> Konventionelles Sintern

<sup>2)</sup> Heißisostatisches Pressen (HIP)

<sup>3)</sup> SPS-Sintern

<sup>4)</sup> Mikrowellensintern



Im Gegensatz zu N<sub>2</sub>-haltigen Atmosphären weisen die unter Wasserstoff und Vakuum gesinterten Stähle z. T. höhere Dichten sowie höhere Festigkeiten trotz höherer Dehnung auf [66], wobei der Korrosionswiderstand im Gegensatz zu stickstoffhaltigen Atmosphären ansteigt [1]. Das Vakuum-Sintern der rostfreien Stähle bietet den Vorteil des Hochtemperaturesinterns mit Oxidreduzierung. Nachteilig ist die Abdampfung von Chrom von der Sintergutoberfläche, die dadurch für die Korrosion mehr anfällig wird [66].

Am Beispiel des Stahls 316L haben sich mit den Atmosphären Ar+10%H<sub>2</sub> und Ar gegenüber jenen mit N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>+10%H<sub>2</sub> größere Dehnungswerte eingestellt [79].

Die bei Temperaturen oberhalb 1350°C gesinterten Stähle weisen in Kombination mit dem Atmosphären- und Sinterzeiteinfluss sowie je nach der chemischen Zusammensetzung des Stahls mehr als 90% an relativer Dichte auf (Tabelle 2.2).

Das Flüssigphasensintern von AISI 304 anhand von 0,5% FeB-Additiv in [83] hat bei hoher Dichte nur eine geringe Dehnung im Vergleich zur Knetlegierung gezeigt. Nach dem Sintern sind neben Austenitphase, Eutektika ( $\alpha$ -Fe, Fe<sub>2</sub>B) auch Ni und Ni<sub>3</sub>B gebildet worden. Fe<sub>2</sub>B und Ni<sub>3</sub>B weisen einen versprödenden Effekt auf.

Da das heißisostatische Pressen ein druckunterstütztes Verfahren ist, tritt beim Sintern geringfügige Deformation auf, die lokale dynamische Rekristallisation hervorrufen kann. Der dem HIP unterzogene Stahl weist feinkörniges Gefüge auf, was eine hohe Dehnung trotz hoher Festigkeit besitzt [110]. Nachteilig ist, dass unter dem Einfluss eines von außen angelegten Druckes die unerwünschte Sammelrekristallisation beschleunigt auftreten wird [39].

Der einem Mikrowellensintern unterzogene Stahl 316L hat in [100] geringere Dichte sowie niedrigere Duktilität und Festigkeit aufgewiesen. Unter anderem war die Porenstruktur irregulär und gröber als im konventionell gesinterten Stahl, die für die geringere Dehnung verantwortlich ist.

## 2.2 ZrO<sub>2</sub>-Keramik in der Pulvermetallurgie

In den letzten Jahren findet die ZrO<sub>2</sub>-Keramik zunehmend breitere Anwendung dank der besonderen Eigenschaften: hohe Risszähigkeit, hohe Festigkeit und Verschleißfestigkeit, geringe Wärmeleitfähigkeit, hohe Wärmeausdehnung, Ionenleitfähigkeit, Thermoschockbeständigkeit, Korrosions- und Erosionsbeständigkeit, eine niedrige Dichte sowie gute chemische Kompatibilität mit den Stählen.

Aus diesem Grund finden diese Werkstoffe Hauptanwendungen in der Elektronik, Elektrotechnik, Optik, Biochemie, Maschinenbau, Umformtechnik, Sensortechnik, Wärmeisolation und der Medizintechnik. Aus Zirkoniumdioxid werden u. a. Bauteile wie Düsen, thermische Isolierteile, Dosierbüchsen und Kolben, Industrie- und Haushaltmesser, Zieh- und Umformwerkzeuge, Positionierstifte, Einstellringe und Prüfdorne, Verschleißteile, Dental-Teile hergestellt (Bild 2.7).



(a) als Umformwerkzeug (1)



(b) als Umformwerkzeuge (2)



(c) als Schneidewerkzeug



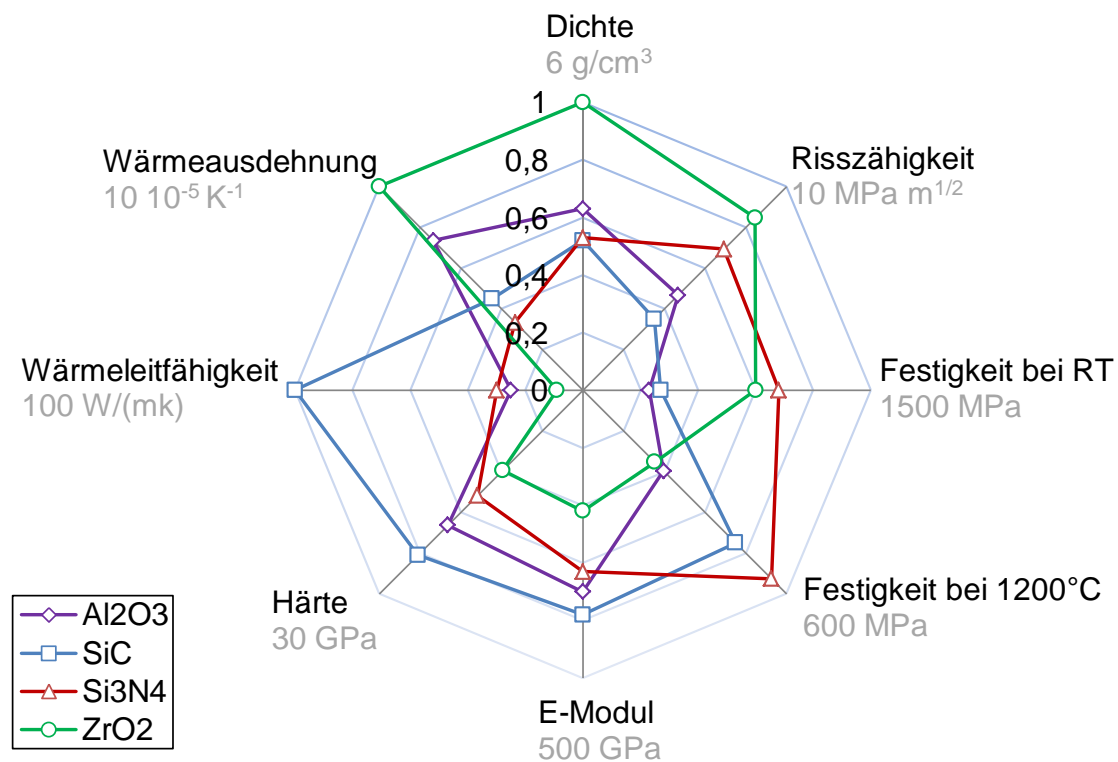
(d) als Ziehwellen in Drahtziehenanlagen



(e) in Maschinen- und Gerätebau

**Bild 2.7:** Anwendung des Zirkoniumdioxids (<http://www.ceramtec.de>, <http://www.fv-technische-keramik.de>).

Die keramischen Werkstoffe unterscheiden sich deutlich in ihren Eigenschaftsprofilen (Bild 2.8). Die  $\text{ZrO}_2$ -Keramik zeichnet sich, z. B. gegenüber SiC-Keramik, aus durch exzellente Festigkeit, Risszähigkeit und Wärmeausdehnung. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von 3,5% Mg-PSZ sind nach DIN EN 60672 in der Tabelle 2.3 zu entnehmen.

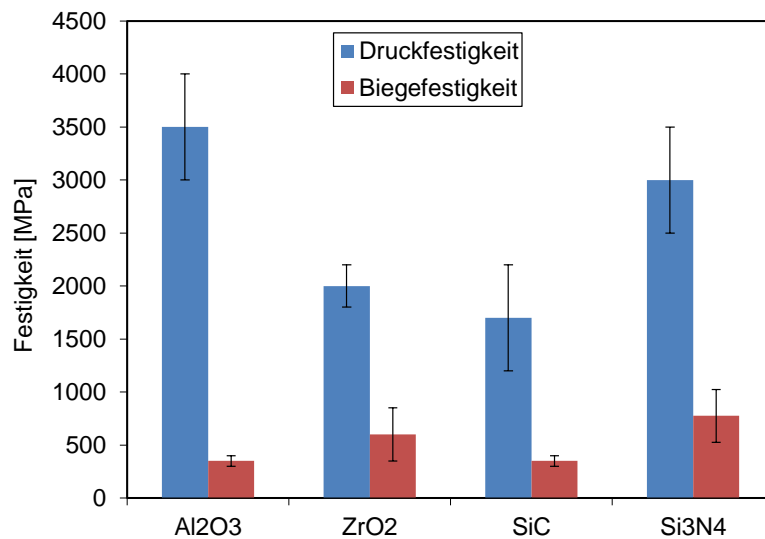


**Bild 2.8:** Übersicht über wichtige mechanische und thermische Eigenschaften der keramischen Hochleistungswerkstoffe Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiC und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Abbildung nach [63].

**Tab. 2.3:** Eigenschaften von 3,5% Mg-PSZ (DIN EN 60672).

Eigenschaft	Einheit	Wert
Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	5,7
Korngröße	[µm]	20
Härte nach Vickers	[HV]	1500
Druckfestigkeit	[MPa]	2000
Biegefestigkeit	[MPa]	500
Elastizitätsmodul	[GPa]	200
Bruchzähigkeit K <sub>1c</sub>	[MN/m <sup>3/2</sup> ]	10
Wärmeausdehnung (20-1000°C)	[10 <sup>-6</sup> /K]	10
Wärmeleitfähigkeit	[W/m K]	2
Spezifische Wärme	[J/kg K]	550

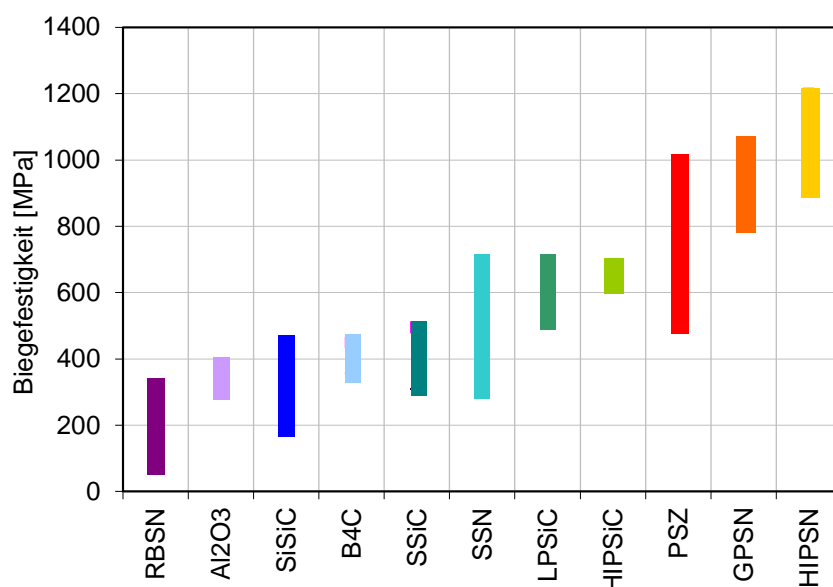
Die keramischen Werkstoffe weisen gegenüber den Metallen extrem hohe Druckfestigkeiten bei geringer Duktilität auf; eine Fließgrenze fehlt (Bild 2.9). Die mechanischen Eigenschaften von kommerziellen PSZ sind im Vergleich mit anderen Keramiken den Bildern 2.9 und 2.10 zu entnehmen. Die Druckfestigkeit ist für PSZ höher als für SiC, aber niedriger als für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Bild 2.9). Die Biegefestigkeit von PSZ-Keramik liegt auf einem hohen Niveau mit heißisostatisch gepresstem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (HIPS<sub>N</sub>) und gasdruckgesintertem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (GPS<sub>N</sub>) (Bild 2.10).



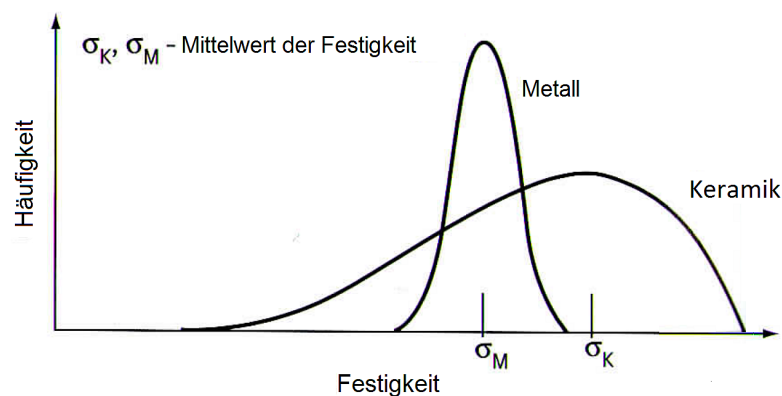
**Bild 2.9:** Druckfestigkeit und Biegefestigkeit von kommerziellen keramischen Werkstoffen im Vergleich, Abbildung nach [63].

Die Zuverlässigkeit eines keramischen Bauteils wird aber nicht nur durch die mechanische Festigkeit, sondern auch durch die Streuung der Festigkeitswerte charakterisiert, die bei der Keramik im Allgemeinen größer als bei Metallen ist (Bild 2.11). Der Grund dafür liegt in fertigungsbedingten Fehlern wie Verunreinigungen, Poren oder Rissen, die durch ihre Kerbwirkung zum Bruch führen können (Bild 2.12).

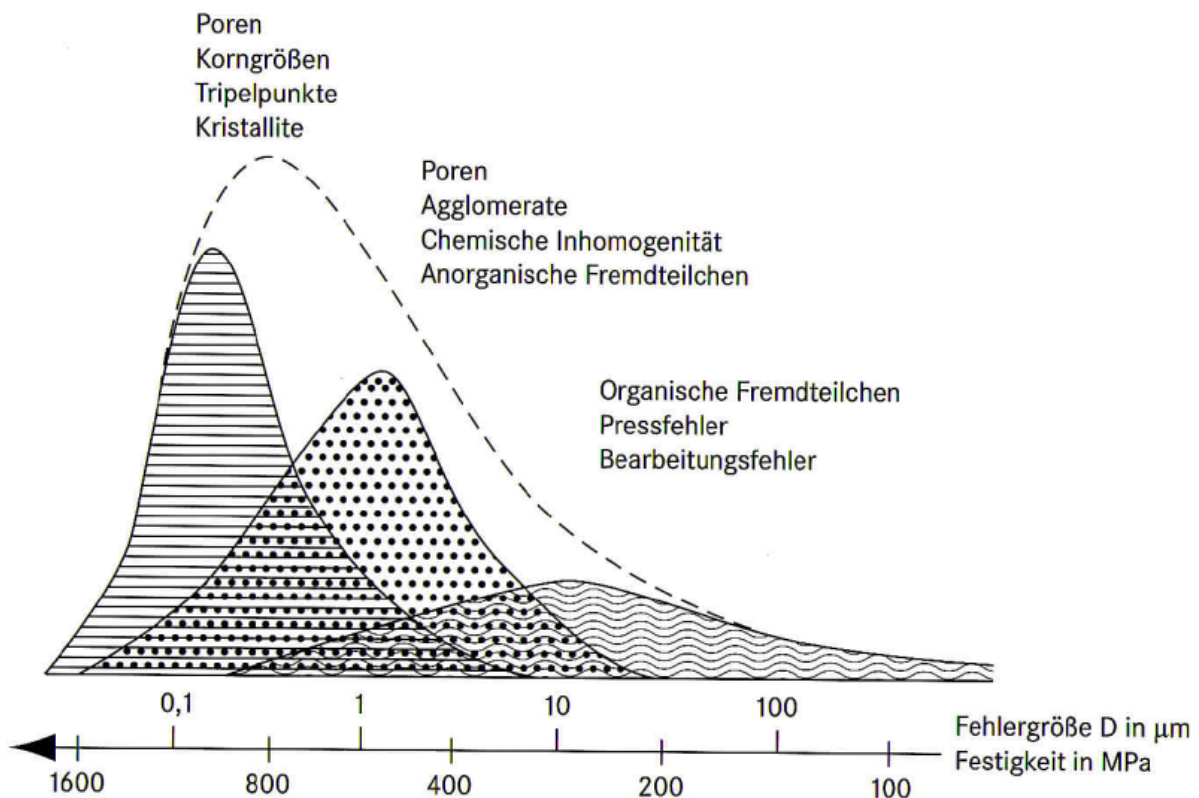
Die Streuung der Festigkeitswerte ist asymmetrisch und lässt sich mit einer statistischen Methode, wie z. B. der Weibull-Statistik beschreiben.



**Bild 2.10:** 4-Punkt-Biegefestigkeit kommerziell erhältlicher Werkstoffe, Abbildung nach [63].



**Bild 2.11:** Schematische Darstellung der Häufigkeitsverteilung von Festigkeitswerten bei metallischen und keramischen Werkstoffen [89].



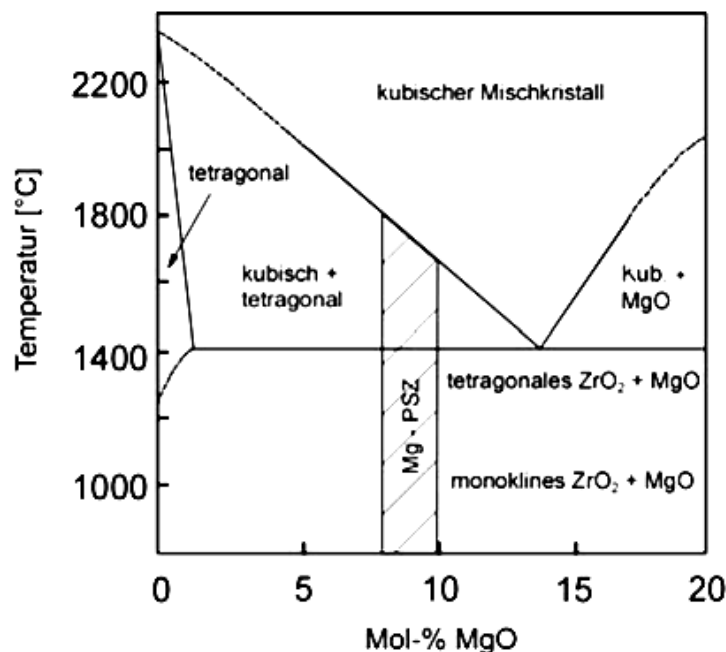
**Bild 2.12:** Einfluss der Fehlergröße und Fehlerverteilung auf die Festigkeit [89].

Eine Maßzahl für die Streuung der Festigkeitswerte ist der Weibull-Modul. Er ist ein Maß für die Prozesssicherheit und damit ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Werkstoffeigenschaften in der Serienfertigung.

Das Zirkoniumdioxid existiert mit zunehmender Temperatur in einer monoklinen (bis 1170°C), tetragonalen (bis 2370°C) und kubischen (bis 2680°C) Modifikation. Die Gitterenergie ist hoch, so dass sich ZrO<sub>2</sub>-Werkstoffe durch eine große Härte und für zahlreiche Anwendungen zusätzlich durch eine gute Korrosionsbeständigkeit auszeichnen. Für die mechanischen Eigenschaften ist die diffusionslose t-m-Umwandlung von großer Bedeutung. Sie

ist mit einer Volumenänderung von 3-5% verbunden und zeigt die Besonderheit, dass der Übergang der monoklinen Modifikation in die tetragonale, bei Temperaturerhöhung unter Volumenkontraktion, erfolgt [112]. Daher findet das undotierte  $\text{ZrO}_2$  nur eine begrenzte Anwendung bei der Herstellung von Bauteilen, um die Phasenänderung im gesamten Bauteil zu vermeiden [90]. Durch Zugabe geeigneter Oxide der Erdalkalien und seltenen Erden, hauptsächlich  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , kann eine Stabilisierung des  $\text{ZrO}_2$  erreicht werden, indem sie die t-m-Umwandlung zu tiefen Temperaturen verschiebt und nur die kubische Phase im Keramikgefüge vorkommt. Eine Vollstabilisierung (Fully Stabilized Zirconia - FSZ) mit  $\text{CaO}$ -Stabilisator führte z. B. zur Entwicklung und Herstellung von Düsen für das Zwischengefäß in Stranggießanlagen, mit denen eine Gießdauer von 15 bis 20 h erreicht werden konnte [30].

Je nach Menge der zugesetzten Stabilisatoroxide erhält man nur die kubische Phase, so genanntes vollstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  (FSZ) oder kubisch-tetragonal-monoklines Gefüge - teilstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  (PSZ - Partly Stabilized Zirconia). Die komplette Unterdrückung der t-m-Umwandlung durch die Vollstabilisierung ist nicht erwünscht, denn gerade darauf beruhen die guten mechanischen Eigenschaften der  $\text{ZrO}_2$ -Keramik. Der optimale Stabilisatorgehalt liegt bei  $\text{MgO}$  im Bereich von 8-10 Mol.-% (Bild 2.13).

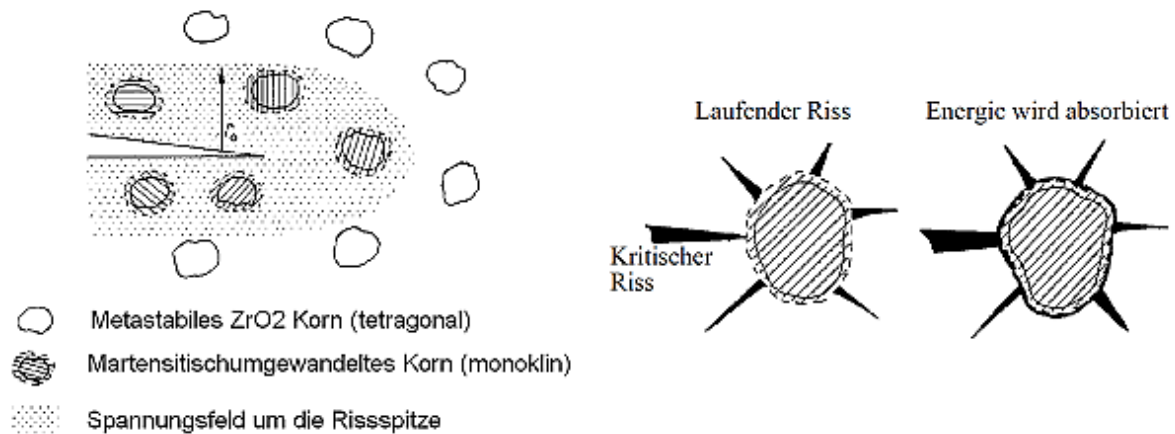


**Bild 2.13:**  $\text{ZrO}_2$ -reiche Seite des Phasensystems  $\text{ZrO}_2$ - $\text{MgO}$  [112].

Bei der so genannten Umwandlungsverstärkung trägt die mit der tetragonal-monoklinen Umwandlung verbundene Volumenänderung durch zwei Mechanismen zur Erhöhung von Festigkeit und Zähigkeit der Keramik bei: die kontrollierte Bildung von Mikrorissen und die spannungsinduzierte Umwandlung tetragonaler Anteile [121]. Die Volumenänderung bei der Umwandlung von teilstabilisierter tetragonaler oder kubischer Phase wird bei der Anwendung von  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffen dort eingesetzt, wo Temperaturwechselbeständigkeit erforderlich ist.

Weiter werden die beiden zähigkeitssteigernden Mechanismen erklärt. Ein umwandelndes Korn führt durch seine Volumenzunahme im Umgebungsbereich zur Bildung von Mi-

krorissen. Tritt ein sich ausbreitender Riss auf, wird das Korn durch das Spannungsfeld des Mikrorissssystems aufweiten und somit die Rissenergie absorbieren (Bild 2.14). Wenn ein umwandlungsfähiges Korn unter hohen Druckspannungen steht, kann die Phasenänderung nicht stattfinden. Nähert sich ein Riss diesem Korn, vermindert der damit verbundene Spannungszustand den Druck auf das Korn und es wandelt sich spontan um. Die Volumenzunahme führt zu einer Aufweitung der Risssspitze und damit zu einer Entschärfung des Risses.



**Bild 2.14:** Absorbierung der Energie eines laufenden Risses durch im Gefüge vorhandene Mikrorisse (links) und Spannungsinduzierte Umwandlung metastabiler ZrO<sub>2</sub>-Körner im Spannungsfeld eines Risses (rechts) [121].

Verläuft der Riss in geringem Abstand am tetragonalen Korn vorbei, tritt ebenfalls ein entlastender Spannungszustand auf. Das Korn wandelt sich wiederum um und drückt so die Risssspitze zu (s. Bild 2.14).

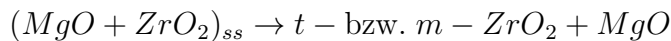
Das Verhalten der gesinterten 3Y-PSZ-Keramik bei der dynamischen Beanspruchung wurde in einigen Arbeiten [7], [16] in Abhängigkeit von der eingestellten Porosität untersucht. Die Autoren haben bei Deformation der Keramik drei Mechanismen der Makrodeformation beobachtet: elastische Deformation für den inkompressiblen Werkstoff, Entstehung von Mikrorissen mit der Ansammlung von Mikro-Beschädigungen und Bewegung von lokalen Werkstoffvolumina in die Poren hinein. Dabei kann die deformationsinduzierte Umwandlung in der Keramik nur mit Porositäten bis höchstens 20% aufgrund der kleinen lokalen Spannungen in einem sehr porösen Werkstoff stattfinden.

Der Effekt von Korn- und Teilchengröße ist auf die spannungsinduzierte Phasenumwandlung der Keramik unbedingt zu berücksichtigen. Die Einflüsse sind in [22] wie folgt erklärt. Durch äußeren Druck wird in einem tetragonalen Korn ein monokliner Keim erzeugt. Damit der Keim spontan wachsen kann und das ganze Korn umklappt, muss der Keim eine kritische Größe erreichen. Gesteuert wird die Korngröße über die Dotierelemente zur Phasenstabilisierung [22]. Die Teilchengröße des reinen Zirkoniumdioxides übt vor allem eine entscheidende Rolle bei der t-m-Phasenumwandlung auf die  $M_s$ -Temperatur ( $M_s$  - Starttemperatur der t-m-Umwandlung) aus. Jedes individuelle Teilchen besitzt eine bestimmte  $M_s$ - und  $M_f$ -Temperatur. Claussen berichtete in [22], dass die  $M_s$ -Temperatur der größten Teilchen und die  $M_f$ -Temperatur (Endtemperatur der t-m-Umwandlung) der kleinsten zugeordnet werden soll. Darüber hinaus wird der Umwandlungsverlauf  $M_s - M_f$  flacher, je breiter eine Größenverteilung der Teilchen vorliegt.



Die Ursachen für den Teilchengrößeneffekt wurden der Größenabhängigkeit der Grenzflächenenergie, der Löslichkeit für Fremdelemente und der Keimbildung zugeordnet. Die Unterstützung der Keimbildungshypothese erfolgt durch die Beobachtung der unterschiedlich angeordneten  $\text{ZrO}_2$ -Teilchen in einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix nach einer Glühbehandlung. Die runden von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Korn umschlossenen  $\text{ZrO}_2$ -Teilchen werden einer Umwandlung bei viel tieferen Temperaturen unterzogen, als die an Korngrenzen bzw. Trippelpunkten liegenden Teilchen mit vergleichbarem Durchmesser. Deswegen erfolgt die Keimbildung bevorzugt an Grenzflächenkanten, Facetten oder Versetzungen. Dabei ist die  $M_s$ -Teilchengrößen-Abhängigkeit für jedes System verschieden und wird hauptsächlich durch die chemische Zusammensetzung und die thermische Fehlpassung bedingt [22].

In einigen Arbeiten [49], [50], [31] ist die Destabilisierung von Mg-PSZ beobachtet worden. Die Arbeit von [49] hat gezeigt, dass die Lagerung von Mg-PSZ im Temperaturbereich zwischen  $900^\circ\text{C}$  und  $1240^\circ\text{C}$  zu einer Zersetzung des Werkstoffes führt. Die Zersetzung erfolgt nach Phasendiagramm des  $\text{MgO-ZrO}_2$ -Systems (Bild 2.13) durch die Reaktion:



Die Reaktionsprodukte sind dabei reines MgO und  $\text{ZrO}_2$ . Der Zersetzungsprozess greift zuerst an den Korngrenzen an und schreitet in das Korninnere fort [49], [50]. Die Bildung von reinem MgO bewirkt, dass die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel destabilisiert werden und sich beim Abkühlen in die m-Phase umwandeln. Damit findet die Rissbildung durch die Phasenumwandlung statt und der Werkstoff verliert seine günstigen Eigenschaften. Bei den Temperaturen unter  $900^\circ\text{C}$  zeigen die Ionen zunehmend geringere Beweglichkeit, weswegen die Zersetzungsreaktion bei solchen Temperaturen von geringer Bedeutung ist.

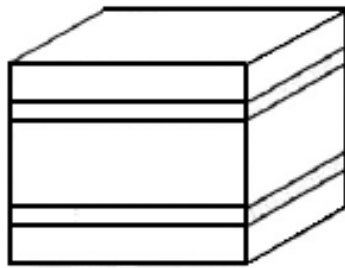
In [31] ist ebenso eine chemische Destabilisierung von Mg-PSZ durch die Verunreinigungen wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  beobachtet worden. Diese Oxide haben den Stabilisator dem tetragonalen Kristall entzogen und mit ihm die Verbindungen gebildet. Dabei hatte  $\text{SiO}_2$  die stärkste destabilisierende Wirkung ausgeübt.

## 2.3 Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe

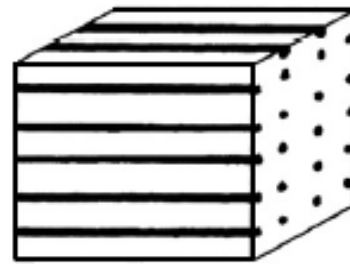
Der Verbundwerkstoff bzw. das Composite ist eine aus zwei oder mehr unterschiedlichen Materialien mit erkennbarer Grenzfläche zusammengesetzte Kombination, die aus Metallen, Metallen und Keramiken sowie Keramiken und Kunststoffen bestehen kann. Die Einteilung von Verbundwerkstoffen erfolgt nach der Matrix in MMC und CMC (Ceramic-Matrix-Composite) sowie nach der Struktur (Schicht-, Faser-, Teilchen-, Durchdringungsverbundwerkstoff), wie in Bild 2.15 gezeigt wird.

Die Herstellung von Verbundwerkstoffen hat das Ziel, die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erreichen (Tabelle 2.4). Insbesondere wird eine hohe Steifigkeit oder eine gute Hochtemperaturbeständigkeit, verbunden mit einem geringen spezifischen Gewicht, angestrebt. Als Matrixmaterial finden eine breite Anwendung Al und seine Legierungen (Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg-Cu), Ti-Legierungen, Mg und seine Legierungen, Co in WC/Co-Composite sowie Ni und Ni-Fe-Co-Legierungen u. a. [20].

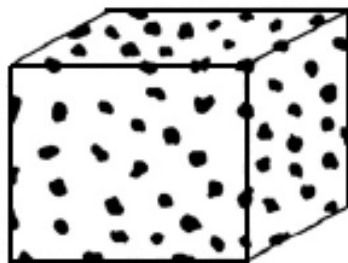




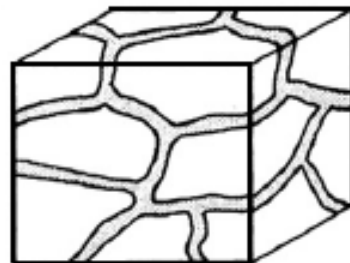
(a) Schicht-Verbund: Verstärkungs- oder Funktionsphase als Deckschicht oder abwechselnd



(b) Faser-Verbund: Dünne Fasern (wenige  $\mu\text{m}$  dick), gerichtet oder regellos



(c) Teilchen-Verbund: Feinste, gleichmäßig verteilte Kristalle (bzw. amorphe Körper) in der Matrix



(d) Durchdringungs-Verbund: Raumnetzartige Durchdringung eines porösen Körpers mit der anderen Phase

**Bild 2.15:** Einteilung von Verbundwerkstoffen nach Struktur [112].

**Tab. 2.4:** Beispiele für nicht ausreichende Eigenschaften [133].

Ungenügende Eigenschaften	Metalle	Verstärkung
E-Modul und Zugfestigkeit	Al, Mg, Ti	Oxidteilchen, Fasern, Schichtverbunde
Warmfestigkeit	Al, Mg, Stahl	Oxidteilchen
Verschleißwiderstand	Cu, Al, Mg	Oxidteilchen
Korrosionsbeständigkeit	Stahl, Al-Leg.	Schichtverbunde, Plattierungen
Lineare Längeausdehnung zu hoch	Mg, Al	Fasern, Teilchen
Gleit-Eigenschaften	alle	Graphitteilchen
Dichte zu hoch	alle	Luft, Gase (metallische Schäume)

Die Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe sind andererseits in vier Bereiche nach Anteil und Verstärkungsstruktur eingeteilt [112]:

- Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe mit geringem Anteil (von 0 bis 10 Vol.-%) an keramischen Partikeln. Die fein dispergierten keramischen Teilchen sollen die Beweglichkeit von Versetzungen im Metall behindern, wodurch eine deutliche Erhöhung der Fließspannung bei Raumtemperatur und der Kriechbeständigkeit erreicht wird. Die Herstellung durch eine pulvermetallurgische Route ist bevorzugt, da im metallurgischen Prozess die Entmischungsneigung von Keramik in Metall unter Schwerkrafteinfluss auftritt.
- Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe mit mittlerem bis hohem Anteil an keramischen Partikeln. Die Herstellung findet auf pulvermetallurgischem Weg statt, wobei häufig druckunterstützte Sinterverfahren für die vollständige Verdichtung angewendet werden.
- Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe mit Durchdringungsgefüge. Die Verbundwerkstoffkomponenten bilden eine zusammenhängende Matrix, wobei der resultierende Verbundwerkstoff üblicherweise ein linear-elastisches Verhalten zeigt. Die Herstellung dieser Verbundwerkstoffe kann entweder durch die druckunterstützte Infiltration poröser keramischer Vorkörper [128] oder über In-situ-Synthesen erfolgen.
- Keramische Verbundwerkstoffe mit metallischen Einlagerungen. Bei diesen Werkstoffen werden die dispergierten metallischen Teilchen oder die Verbundstrukturen mit Durchdringungsgefüge genutzt.

Nachfolgend wird eine Literaturzusammenstellung der breiten Anwendung der Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe in Bezug auf  $\text{ZrO}_2$ - bzw. Stahl-Komponente dargestellt.

Besondere Materialeigenschaften lassen sich durch geeignete Kombination von Werkstoffen erzielen. Hier seien die Gruppe der Verbundwerkstoffe und die der Werkstoffverbunde genannt. Besondere Eigenschaften wie Wärmeisolation, Temperaturwechselbeständigkeit, Korrosionswiderstand und hohe dynamische Belastbarkeit sind Kennzeichen dieser Materialien. Die funktionalen Gradientenwerkstoffe sind z. B. für Anwendungen in der Raumfahrt untersucht worden. Eine Gruppe sind die Metall-Matrix-Composite, die einen höheren E-Modul, eine höhere spezifische Festigkeit und Härte, sowie bessere Verschleißfestigkeit und besondere tribologische Eigenschaften haben [113], [140], [142], [45]. Die Keramik-Matrix-Composite besitzen höhere mechanische Festigkeit, bessere Zähigkeit und einen höheren Thermoschockwiderstand gegenüber reinen Werkstoffen.

Die PSZ/Al nanostrukturierten Composites finden eine breite Anwendung als Biomaterialien aufgrund ihrer Biokompatibilität, chemischen Trägheit und besonderen mechanischen Eigenschaften, die hohe Biegefestigkeit mit hoher Zähigkeit vereinigen.

Die Stahl-Matrix-Verbundwerkstoffe, verstärkt mit Keramikpartikeln, haben Vorteile sowohl vor der reinen Keramik als auch vor dem reinen Stahl. In letzten Jahren ist viel mehr Interesse auf Nichteisenmetall-Matrix-Composite fokussiert worden [75], [104], [78], [127]. Die mechanischen Eigenschaften von 2Y-PSZ/Stahl-Composite sind unter dynamischen Belastungen besser geeignet gegenüber reiner Keramik oder reinem Nichteisenmetall. Die spannungsinduzierte Umwandlung der tetragonalen in die monokline Phase verbessert die Zähigkeit der Keramik und die spannungsinduzierte martensitische Umwandlung in TRIP-Stahl bewirkt die Festigkeits- und Plastizitätszunahme.

In Patent [104] wurde von Autoren vorgeschlagen, einen Verbundwerkstoff auf Eisenbasis mit der Zugabe von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  und  $\text{ZrO}_2$  herzustellen. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil erhöht die chemische Beständigkeit des Werkstoffes, während die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften erhalten bleiben. Das teilstabilisierte  $\text{ZrO}_2$  soll die Risszähigkeit verbessern. Dadurch kann der chemische Verschleiß an der Schneidenecke beim Zerspannen von hochfesten, zähen Eisen-Metallen wie ADI (Austempered Ductile Iron) oder Stahl reduziert werden.

Einige Untersuchungen von Zirkoniumdioxid, verstärkt mit Metallen wie Nickel, rostfreiem Stahl und Molybdän, sind in der Literatur [65], [95], [60], [136] dargestellt. Die zunehmende Anwendung des Zirkoniumdioxids als fester Elektrolyt und  $\text{ZrO}_2$ -Metal-Composite auf der Anode-Seite von Kraftstoffzellen haben das Interesse an diesen Materialien vergrößert. Die Anwendung solcher Composites mit hoch porösem Gefüge bei geringem Metallanteil verlangt in Kraftstoffzellenanoden, neben hoher elektrischer Leitfähigkeit, ausgezeichnete thermische Eigenschaften. Dabei sollen CMCs bei den Arbeitstemperaturen thermisch und chemisch stabil bleiben.

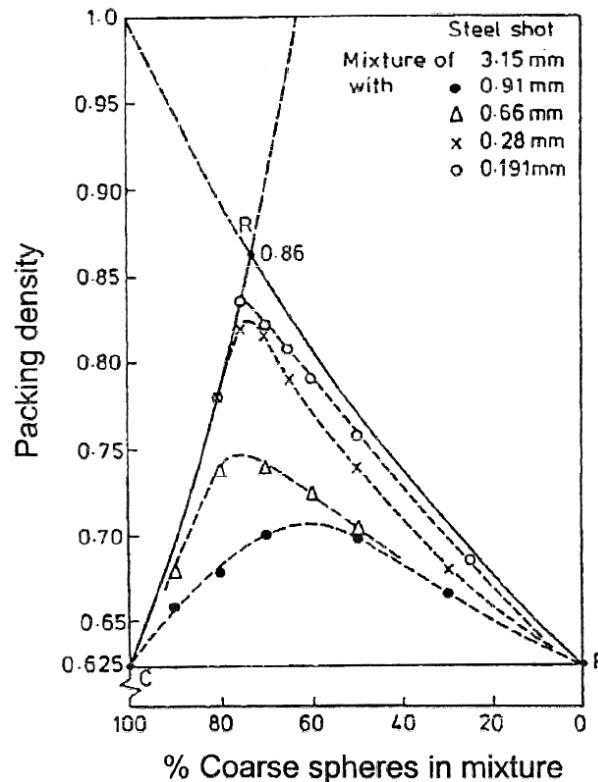
Die mechanischen Eigenschaften von MMCs können durch mehrere Faktoren beeinflusst werden [99]:

- a) Eigenschaften der Verstärkungspartikel: Oberfläche, Benetzbarkeit, geometrische Anordnung, Größe und Volumenanteil.
- b) Eigenschaften der Matrix: Verfestigung, Versetzungsdichte, Gefüge und Einfluss der Porosität.
- c) Eigenschaften und Struktur der Grenzfläche zwischen Verstärkungspartikel/Matrix, Reaktionszone und ihre Dicke, Komponenten der Grenzfläche und Haftfestigkeit.
- d) Innere Spannungen, entstehend durch thermische und mechanische Herstellungseinflüsse des Verbundwerkstoffs.
- e) Einfluss der Herstellung und Wärmebehandlung auf die Eigenschaften.
- f) Abnahme der Verfestigung infolge der chemischen Reaktion bei hohen Temperaturen, mechanische Schädigung bei der Herstellung, Bearbeitung, Transport usw.

Weitere Zusammenhänge mit einigen Einflussgrößen bestehen darin, dass die MMCs eine verminderte Zähigkeit aufweisen, da diese durch harte, spröde und nicht verformbare Partikel vermindert wird. Die Zugabe von keramischer Phase bewirkt eine Zunahme der Bruchinitiationsstellen. Ein Bruch erfolgt dann entweder durch den Zerfall von Verstärkungspartikeln, durch Grenzflächen-Dekohäsion oder Versagen der Matrix. Die Einflussfaktoren der Zähigkeit von MMCs können in mikrostrukturelle (Verstärkungspartikel) und makrostrukturelle (Matrixwerkstoff) Effekte unterteilt werden. In Kombination mit der Herstellungsrouten beeinflussen sie mikrostrukturelle Variable, wie Verteilung von Verstärkungspartikeln, Porositätsniveau und Ausscheidungseffekten innerhalb der Matrix.

Die Größe der Verfestigungspartikel übt einen Einfluss auf die Packungsdichte der Composites sowie auf das Deformationsverhalten des Werkstoffes nach dessen Herstellung aus. Composite, die eine bimodale Verteilung sphärischer Partikel besitzen, weisen eine zuneh-

mende Packungsdichte auf (analog der Linie FR in Bild 2.16) [106]. Im Punkt R liegt ein Optimum der Packungsdichte mit dem Wert von 0,86 vor. Mit abnehmender Partikelgröße der zweiten Composite-Komponente nähert sich die Packungsdichte dem optimalen Wert.

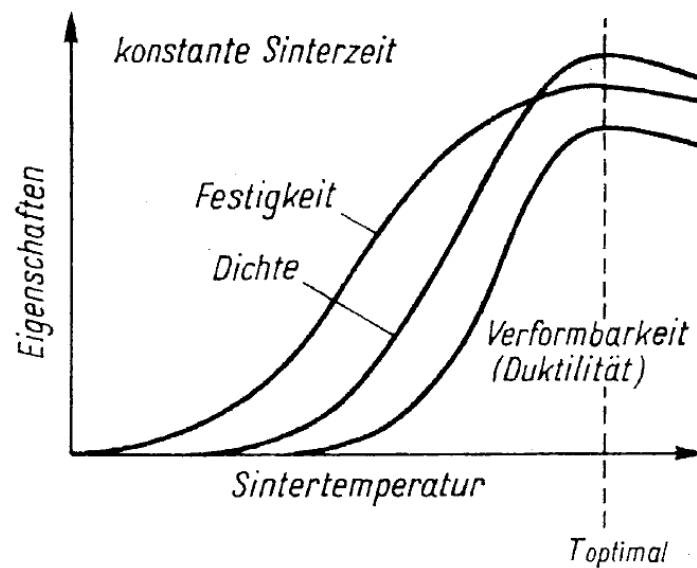


**Bild 2.16:** Packungsdichte der binären Packung von sphärischen Partikeln in Abhängigkeit von deren Größe und Anteil. CRF zeigt die theoretische Vorhersage der Packungsdichte von statistisch zufällig verteilten Partikeln [106].

In [137] ist der Einfluss der Größe von  $\alpha$ -SiC-Verfestigungspartikeln mit einem Anteil von 20 Vol.-% in der Al-Matrix hinsichtlich des Deformationsverhaltens von MMC untersucht worden. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Partikelgröße auf zwei Arten das Deformationsverhalten beeinflusst. Der erste Effekt erfolgt durch die Versetzungsverfestigung und ist für die Partikelgröße  $< 5 \mu\text{m}$  beobachtet worden. Der zweite und bedeutendere Effekt betrifft das Werkstoffversagen, welches durch die Rissentstehung an spröden Partikeln auftritt. Dieser Effekt zeigte sich bei der Partikelgröße  $> 20 \mu\text{m}$ . Im Bereich der mittleren Partikelgröße spielen beide Mechanismen eine signifikante Rolle.

Die mechanischen Eigenschaften der metallurgisch hergestellten Werkstoffe unterscheiden sich von den über die Pulvermetallurgie hergestellten Werkstoffen. Ein wichtiger Einflussfaktor ist dabei die herstellungsbedingte Restporosität. Die Poren wirken als Kerben und führen infolge ungleichmäßiger Verteilung zu größeren Schwankungen der Eigenschaften. Die Kerbwirkung der Poren beeinflusst die inhomogene Spannungsverteilung über den Probenquerschnitt, was eine niedrige Bruchfestigkeit und Bruchdehnung verursacht [114]. Die Abhängigkeit der Eigenschaften von Sinterwerkstoffen von der Sintertemperatur als Funktion der Dichte ist dem Bild 2.17 zu entnehmen.

Die Verfestigungsmechanismen von MMCs kann in zwei Gruppen unterteilt werden: direkte und indirekte. Direkte Verfestigung resultiert aus einer Lastübertragung von der



**Bild 2.17:** Schematische Darstellung des mechanischen Verhaltens der Sinterwerkstoffe in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur; die Eigenschaftverschlechterung bei  $T > T_{\text{optimal}}$  ist durch zunehmende Grobkornbildung bedingt [114].

Metallmatrix auf die Verfestigungspartikel als Effekt des höheren Elastizitätsmoduls der Verfestigungspartikel. Indirekte Verfestigung resultiert aus einer geänderten Matrixmikrostruktur oder - einem Deformationsmodell zufolge - aus einer zusätzlichen Verfestigung infolge steigender Versetzungsdichte sowie aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der Composite-Komponenten [126] und der feinen Keramikpartikel [3].

In Abhängigkeit vom Herstellungsweg können bei gleicher oder ähnlicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften erzielt werden. Aus diesem Grund lässt sich das Eigenschaftsprofil eines Formteils nicht von der Herstellungsmethode trennen. So hängen die Eigenschaften matrizengepresster PM-Teile stark von der Dichte nach dem Sintern ab. Die Metallpulverspritzgussteile sind homogen und weisen eine Eigenschaftsisotropie auf. Die Gesenkschmiedestücke besitzen die besten mechanischen Eigenschaften, zeigen aber Abhängigkeiten der Eigenschaften von der Umformrichtung.

## 2.4 Pulvermetallurgische Route

Die Pulvermetallurgie (PM) ist eine attraktive Herstellungsrouten für konventionelle MMCs, da es viele Möglichkeiten für die Benutzung eines breiten Spektrums von Anteil und Größe der Verstärkungspartikel und ihre bessere Verteilung in der Matrix bietet. Die zusätzlichen Vorteile der PM-Prozesse bestehen darin, dass die Kornvergrößerung gegenüber der in der metallurgischen Route geringer ist und die Reaktion zwischen Matrix und Verstärkungspartikeln durch die Anwendung von Festphasenprozessen minimiert werden kann [123]. Diese Route findet am häufigsten ihre Anwendung im Fall von Verbundwerkstoffen mit Stahl und Hochleistungswerkstoffen als Matrix, die über die konventionelle metallurgische Route wegen der hohen Prozesstemperaturen bzw. unterschiedlichen Schmelztemperaturen oder der unterschiedlichen Dichten nur aufwendig herstellbar sind. Die konventionelle Herstellung bei PM besteht aus dem Mischen von Metall- und Ke-

ramikpulver, dem Entlüften, der Formgebung und dem Sintern. Der Anfangsprozess des Mischens der Ausgangspulver ist die wichtigste Stufe [130], weil hier die Verteilung von Partikeln und Porosität im Verbundwerkstoff eingestellt wird [28]. Die Verdichtung des Grünteils kann durch Sintern, Heißpressen, heißisostatisches Pressen (HIP) durchgeführt werden.

Die Werkstoffeigenschaften können im Vergleich zu schmelzmetallurgischen Formgebungsverfahren verbessert werden. So ermöglicht die Pulvermetallurgie etwa eine Beeinflussung der thermischen Beständigkeit, der Erhöhung der Umformbarkeit, der Verbesserungen in der Bruchzähigkeit, bei Festigkeitssteigerungen sowie eine genauere Einstellung der Porosität. Weitere Vorteile der Pulvermetallurgie sind:

- a) Erzeugung von intensiven Pulvermischungen von nicht mischbaren Metallen oder von Metallen mit Nichtmetallen;
- b) Verarbeitung hochschmelzender Metalle;
- c) Ausnutzung besonderer pulvermetallurgischer Eigenschaften wie die Porosität;
- d) Hohe Maßhaltigkeit und Fertigformnähe;
- e) Einfluss der Herstellung und Wärmebehandlung auf die Eigenschaften;
- f) Hohe Wirtschaftlichkeit bei hohen Stückzahlen, keine Verluste an Material, Energie- und Materialeinsparung gegenüber alternativen Verfahren.

Es existieren auch Nachteile der pulvermetallurgischen Route:

- a) Herstellung der Pulver ist aufwendig;
- b) Teure Werkzeuge bei komplexen Geometrien;
- c) Schwierigkeiten bei Hinterschneidungen;
- d) Geringere Festigkeit als umgeformte Teile.

Die beschriebenen Vorteile der Pulvermetallurgie haben in der Vergangenheit zu vielfältigen Untersuchungen Anlass gegeben, sich mit der Optimierung des Verfahrensschrittes des Sinterns zu beschäftigen. Es wurden zahlreiche Erklärungen der Sintervorgänge und Einflussfaktoren gegeben, die es ermöglichen, den Sinterprozess im Einzelfall richtig durchzuführen.

## 2.5 Konventionelles Sintern von Metallkeramiken

In diesem Kapitel ist der Stand des Wissens zum Verhalten sowie zu den mechanischen Eigenschaften von Metallkeramiken auf Basis von Metallen, insbesondere zum austenitischen Stahl 1.4301, mit Keramik (vorzugsweise  $\text{ZrO}_2$ ) bzw. anderen harten Partikeln beim konventionellen Festphasensintern dargestellt.

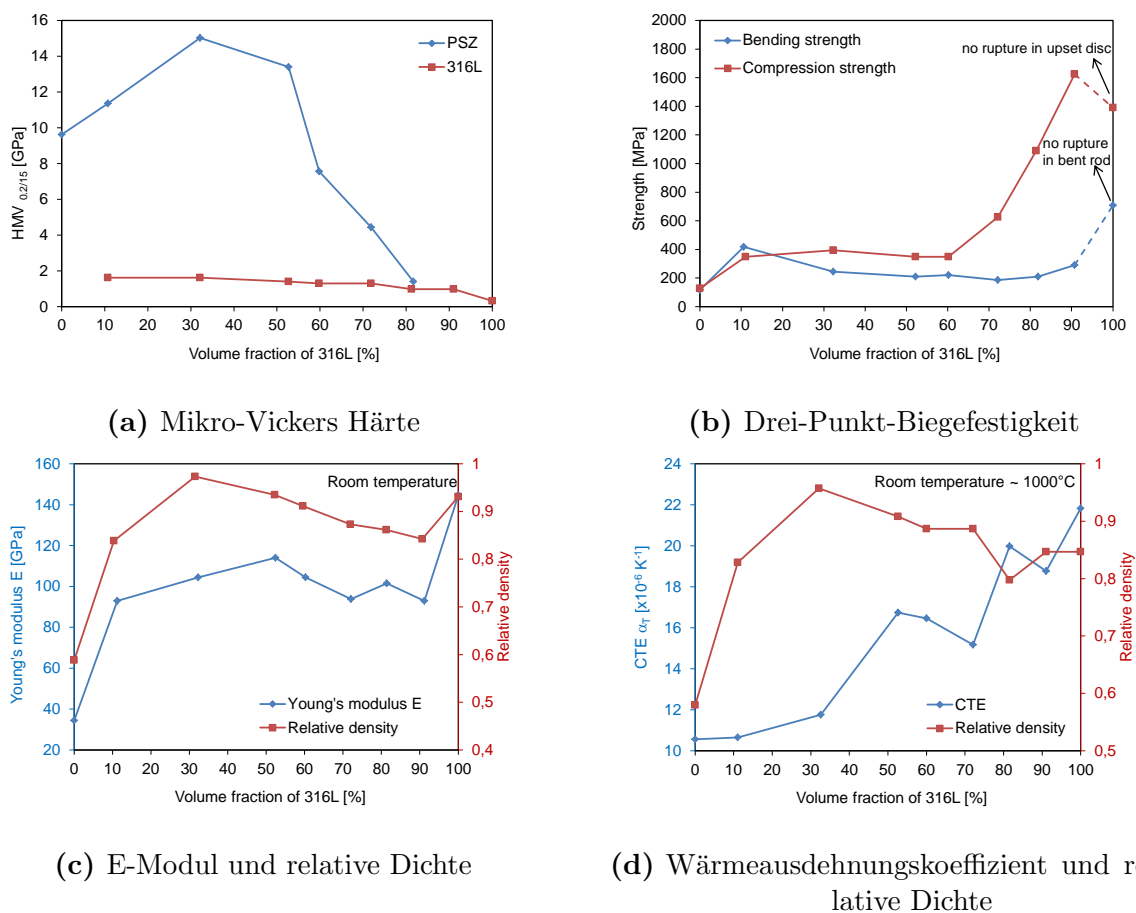
In mehreren Arbeiten wurden die konventionell gesinterten Composite, z. T. als gradierte Werkstoffe u. a. auf Basis von rostfreiem Stahl mit  $\text{ZrO}_2$  untersucht [5], [16], [14], [61]. Die Ergebnisse zeigten signifikante Restspannungen im Composite. Diese sind auf den Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Keramik und Metall sowie der Volumenzunahme bei Phasenumwandlung zurückzuführen. In deren Folge können

Risse entstehen.

Demgegenüber haben die Ergebnisse der Arbeit [140] gezeigt, dass ein extrudierter 4-schichtiger Gradientenwerkstoff, bestehend aus 316L und mit Yttrium teilstabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (PSZ), in der Rohrform mit einer guten Grenzflächenverbindung nach dem Sintern bei  $1350^\circ\text{C}$  während 1,5 h hergestellt werden kann. Die Sinterbedingungen sollen dabei unter Berücksichtigung des Schichtaufbaus ausgewählt werden.

Die Anwendung des Vibrationspressens mit abschließendem Sintern bei  $1350^\circ\text{C}/1\text{ h}$  ließ rissfreie Herstellung von funktionell gradierten fünfschichtigen Scheiben aus PSZ-SUS 304 zu [67].

Zhang et. al haben sich in [139], [141] mit der Entwicklung von hohlen metall-keramischen funktionellen gradierten Werkstoffen auf Basis von Stahl 316L und Keramik 3Y-PSZ befasst. Die Eigenschaften sind dem Bild 2.18 zu entnehmen. Diese gradierten Werkstoffe können für die Herstellung von bei hohen Temperaturen lange Zeit arbeitenden Brennern in Triebwerken von Raumfahrzeugen angewendet werden.



**Bild 2.18:** Mechanische und thermische Eigenschaften von gradierten Werkstoffen 316L/ 3Y-PSZ als Funktion des Stahlgehalts, Abbildung nach [139], [141].

Die Untersuchungen in der Arbeit [134] sind der Phasengrenzbildung zwischen Metall und  $\text{ZrO}_2$  gewidmet. In Abhängigkeit vom Matrixmetall sind drei verschiedene Typen des Verhaltens der  $\text{ZrO}_2$ -Metall-Composite beobachtet worden [134]. Im  $\text{ZrO}_2$ -Eisen-Verbundwerkstoff findet eine Reaktion an der Phasengrenze statt, die eine Destabilisierung des tetragonalen  $\text{ZrO}_2$  verursacht und zu einer Grenzphasenbildung führt. Der  $\text{ZrO}_2$ -

austenitische Stahl-Verbundwerkstoff enthält nach der Herstellung eine hohe Konzentration an Mikrorissen, die einen diffusionshemmenden Effekt auf die Diffusion, jedoch keinen auf die elektrische Leitfähigkeit des Composites ausüben. Die Größe und Morphologie der Stahlpartikel führt zur Bildung des elektrisch leitenden miteinander verbundenen Mikrostrukturskelettes von Metallpartikeln, die eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit des Composites gewährleisten. Diese Besonderheit ist bei der weiteren Anwendung dieser Verbundwerkstoffe wichtig. Bei der Herstellung eines  $\text{ZrO}_2$ -Chrom-Verbundwerkstoffs findet dagegen keine chemische bzw. physikalische Reaktion statt.

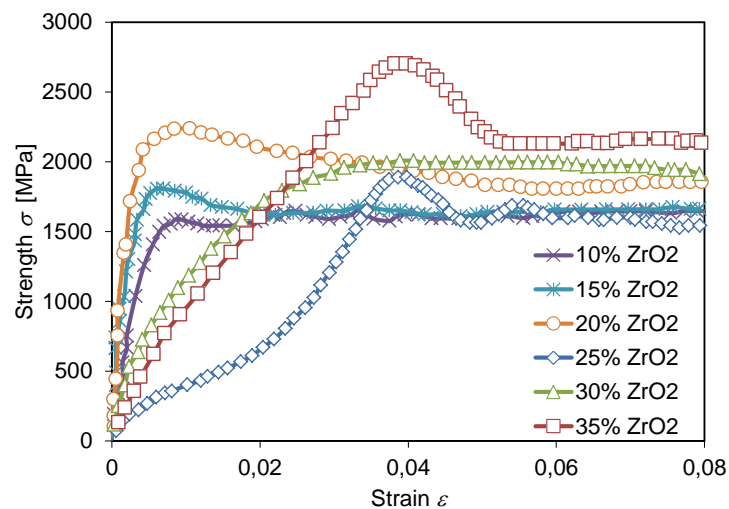
Der Einfluss der Sinteratmosphäre auf den Compositewerkstoff auf der Basis des rostfreien Stahls 316L mit der Zugabe von harten  $\text{AlCr}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ , VC oder SiC Partikeln ist in der Arbeit [1] untersucht worden. Die Composites wurden unter Vakuum, in  $75\%\text{H}_2$ - $25\%\text{N}_2$  und in reinem  $\text{H}_2$  gesintert. Der gesinterte Basisstahl hat gegenüber den in gleichen Atmosphären gesinterten Composites überwiegend eine höhere Dichte gezeigt. Die Ursache dafür liegt in einer schlechten Anbindung zwischen Intermetallischer- und Karbidphase mit rostfreiem Stahl. Höchste Zugfestigkeit und Härte bei niedrigster Duktilität sind bei Werkstoffen beobachtet worden, die in  $75\%\text{H}_2$ - $25\%\text{N}_2$ -Atmosphäre gesintert wurden. Die stickstoffhaltige Sinteratmosphäre hat eine Härtung und damit verbundene Duktilitätsabnahme des Werkstoffes durch Stickstoffdiffusion verursacht. Eine gute Anbindung zwischen der Stahlmatrix und den  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ -Partikeln findet ebenso in dieser Atmosphäre statt. Damit lassen sich höchste Zugfestigkeitswerte erreichen, was nicht der Fall für Composite ist, die unter anderen Atmosphären gesintert wurden. Während die Stickstoffatmosphäre einen guten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der gesinterten Werkstoffe ausübt, lassen sich mit dem Sintern unter Vakuum oder Wasserstoffatmosphären gute Korrosionseigenschaften erzielen.

In der Arbeit von Liang et al. [79], [80] ist die Herstellungstechnologie, basierend auf kaltisostatischem Pressen mit abschließendem Sintern, für Automobilteile aus Pulver AISI 316L mit PA12-Beschichtung erarbeitet worden. Die höchste Dichte von 92% wurde nach dem Pressen bei höchstem Druck von 500 MPa und Sintern im Bereich zwischen  $1320^\circ\text{C}$  und  $1340^\circ\text{C}$  erreicht. Die Zunahme der relativen Dichte mit der steigenden Sintertemperatur (niedriger als Schmelztemperatur) lässt sich durch die Steigerung des Diffusionskoeffizienten erklären. Die Zunahme der Presskraft beim CIP-Prozess führt einerseits zur Vergrößerung der Anzahl von plastisch fließenden oder kalt verfestigten Partikeln, die mehr Defekte im Kristallkorn mit größerer Gitterverzerrung verursachen und andererseits zu Wachstum der Restspannungen neigen, die den Anstieg des chemischen Potentials bewirken. Im Sinterstadium begünstigen diese Faktoren (chemisches Potential, Restspannungen, Molekularvolumen der Probe) ein schnelleres Auftreten der Atomdiffusion und der Verdichtung der Proben, womit eine graduelle Zunahme der relativen Dichte einhergeht.

Der Einfluss des  $\text{ZrO}_2$ -Anteils auf die mechanischen Eigenschaften wurde in [46] analysiert. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Zunahme des  $\text{ZrO}_2$ -Gehalts eine Steigung der Festigkeit bei Zugbeanspruchung bewirkte, wobei die MMCs ab 20 Vol.-%  $\text{ZrO}_2$  eine Verringerung aufgewiesen haben (Bild 2.19). Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass die Festigkeit und Plastizität der MMCs besonders von der martensitischen Phasenumwandlung in der TRIP-Matrix verbessert werden.

Eine Zugabe von 3Y-PSZ hat die höhere Verfestigung und höhere Festigkeit gegenüber der undotierten Ni-Legierung bei Deformation gezeigt [98].

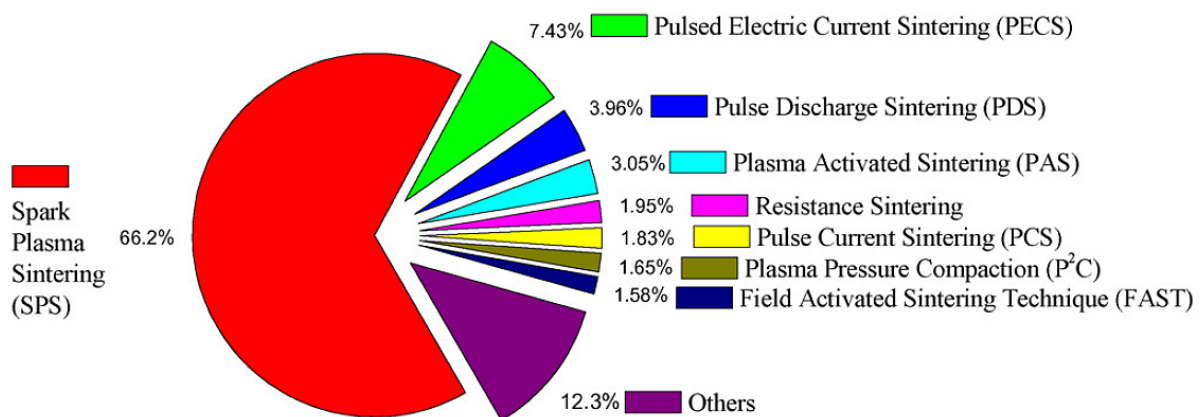




**Bild 2.19:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm von 2Y-PSZ/TRIP-Stahl-Composite bei der dynamischen Beanspruchung, Abbildung nach [46].

## 2.6 Konduktives Sintern von Metallkeramiken

Zur Herstellung von Bauteilen aus einem TRIP-Matrix-Composite auf dem pulvermetallurgischen Weg bietet sich das konduktive Sintern an. In der Literatur haben viele Autoren seit dem Jahr 1922 ihre Arbeiten diesem Thema gewidmet. Einen umfassenden Überblick haben Orru et al. in [97] gegeben. Das in der vorliegenden Arbeit verfolgte Widerstandssintern weist nur einen Teil von knapp 2% der gesamten Verfahrenspalette auf, während das Spark Plasma Sintering (SPS) bei 66,2% liegt (Bild 2.20).



**Bild 2.20:** Unterteilung der Widerstandssinterarten [97].

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen im Vergleich zum konventionellen Sintern in einer deutlichen Zunahme des Ausbringens, in der Ermöglichung der Herstellung von Werkstoffen mit ganz neuen Eigenschaften sowie in einer signifikanten Reduktion des Energiebedarfs des Prozesses [102], [145], [84]. Die hohe Aufheizgeschwindigkeit von einigen Hundert Kelvin pro Minute beeinflusst die Diffusionsvorgänge insofern, als die Reaktionen zur Legierungsbildung eingeschränkt, das Kornwachstum reduziert und der Phasenverlust

durch Verdampfen eliminiert werden. Außerdem weist dieses Sinterverfahren ein großes Potenzial bei der Herstellung von Composite-Werkstoffen auf, insbesondere wegen kurzer Verweildauer im Minutenbereich bei Sintertemperatur und infolge einer erhöhten Sinteraktivität. Letztere beinhaltet die Fähigkeit des Pulvergemisches, zu mechanisch stabilen Körpern zusammenzuwachsen. Dies geschieht an den Berührungspunkten der einzelnen Pulverpartikel, die durch die ablaufenden Prozesse, wie der Joule'schen Erwärmung, der Plasmabildung, der Elektromigration u. a., metallisch verbunden werden [42], [53].

Die Vorverdichtung der Probe erfolgt beim konduktiven Sintern unter geringem Druck, der für einen Stromübergang zwischen benachbarten Partikeln ausreicht. Die Wärme wird dann durch die Ionenstöße in Zwischenpartikelbereichen erzeugt und wird mittels Joule'scher Erwärmung größer als die Erwärmung beim konventionellen Sintern. In den festen Partikeln und deren Oberfläche laufen bei hinreichend hohen Temperaturen Diffusionsprozesse ab, während zwischen den Partikeln - angetrieben durch den Stromfluss - Ionendiffusion stattfindet. Zwischen den Partikeln bilden sich dann Brücken aus angeschmolzenem Metall. Gleichzeitig findet durch die Ionenstöße und die Temperaturzunahme in der Nähe der Oberfläche eine Reinigung der Partikeloberfläche von ggf. vorhandenen Oxidschichten statt, was zur höheren Qualität des Sinterkörpers beiträgt. Andererseits erhöhen ggf. vorhandene Oxidschichten den Kontaktwiderstand zwischen den Partikeln, was zu einer schnelleren Erwärmung führt [107], [23].

Die Partikelgröße und deren Verteilung beeinflussen den Kontaktwiderstand zwischen den Pulverpartikeln [32], [93], [52]. Das Pulver mit feiner Partikelgröße stellt erstens mehr Kontaktstellen mit einer größeren Fläche dar und zweitens besitzt es insgesamt eine größere Oberfläche, die mit Oxidfilmen bedeckt sein kann. Im Falle eines schlecht deformierbaren Pulverwerkstoffes sollen die Oxidfilme entfernt werden, z. B. mit Hilfe eines vorausgehenden Reduzierungsglühens. Diese Wärmebehandlung ist für Chrom und nichtrostende Stähle weniger effektiv als für Co, Fe, Mo, Ni [76]. Allerdings zeigen die Untersuchungen von Zhou et al. [144] an W- und Mo-Pulver mittels ultrahohem Druck widersprüchliche Ergebnisse.

In [17] wurde die Kinetik der Partikelwechselwirkung von metallischem Pulver beim konduktiven Sintern untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die Kontaktbildung nicht nur von der Stromstärke abhängt, sondern auch von der Lage der Partikel bezüglich der Stromflussrichtung. Die parallel zum Stromfluss liegenden Partikel wachsen drei- bis fünfmal schneller zusammen als jene in der senkrechten Lage.

Die Qualität von gesinterten Proben hängt u. a. von Form und Abmessungen der zu sinternden Proben ab. So besitzen konduktiv gesinterte Proben, deren Höhe gleich bzw. ein wenig größer als ihr Durchmesser ist, eine hohe Dichte sowie gute mechanische Eigenschaften, trotz während des Sinterns vorliegenden Temperaturgradienten [107].

Unter den Bedingungen der Kontaktierung der Pulverpartikel bilden sich Gradienten des spezifischen Widerstands an den Grenzflächen der Partikel, ebenso bei Temperaturgradienten und lokalen Wärmeflüssen (Peltier-Effekt). Auf diese Weise läuft in einkomponentigen Pulverpresslingen der Prozess des schnellen Sinterns ab. In den Mehrkomponentenpulversystemen treten oft eine intensive Legierungsbildung (Diffusionssintern) oder eine Entstehung von neuen Phasen auf, die im Ausgangszustand nicht vorhanden waren (Reaktionssintern) [107].

Eine schnelle Vergrößerung der Kontaktfläche beim konduktiven Sintern kann anhand der Versetzungskinetik erklärt werden [12]. Die Kontaktzone ist unter bestimmten Bedin-

gungen eine Versetzungsschleifenquelle, die der Werkstoffdiffusion aus dieser Zone beiträgt. Der Stromfluss intensiviert den Emissionsprozess und die Versetzungsschleifenbewegung. Den Grund dafür kann man im Temperaturgradient finden, dessen Folge der Spannungsgradient ist. Der gerichtete Elektronenfluss wird sich an den Versetzungen streuen und deren Bewegung beeinflussen.

Die Triebkraft beim konduktiven Sintern ist der Temperaturgradient, welcher nahe den Poren entsteht, wobei der Gradient umso größer ist, je größer die Pore ist [41]. Der Temperaturgradient hängt seinerseits von der Porengeometrie, der Stromdichte und besonders von der Wärmeverteilung in der Probe ab. Insofern erfolgt die Eliminierung der großen Poren signifikant schneller als die der kleinen Poren.

In [107] wurde der konduktive Sinterprozess anhand der unterschiedlichen Arten von elektrischem Widerstand in drei Stadien eingeteilt. Im ersten Stadium werden die Kontaktstellen der Partikel mittels des Kontaktwiderstands erwärmt. Der Sinterprozess ist dabei von der Zerstörung der Oxidfilme begleitet. Das Metall wird an diesen Stellen geschmolzen und es erfolgt das Stadium des Partikelgleitens. Die Erwärmung durch den Kontaktwiderstand wird im zweiten Stadium sehr stark reduziert. Dafür steigt sie infolge des eigenen Metallwiderstands. Die Hauptrolle spielt dabei die Verdichtung des Pulvers beim Prozess der plastischen Deformation. Das dritte Stadium ist durch die Erwärmung anhand des eigenen Werkstoffwiderstandes charakterisiert. Der gesamte Widerstand bleibt auf diesem Stadium fast konstant. Aus diesem Grund trägt die Verlängerung der Sinterzeit im letzten Sinterstadium nur geringfügig zur Verdichtung bei [144].

In der Arbeit [2] wurde der Sinterfortschritt mit Chrompulver IIX1M im Temperaturbereich von 1300°C bis 1500°C bei einer Verweildauer von bis zu 5 min untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass am Anfang der isothermen Haltedauer die Wirkung des elektrischen Stroms vorherrscht, wonach die kleinen Poren im Gefüge verteilt sind. Die Verlängerung der Haltezeit bei konstanter Temperatur bewirkt geringe Koagulation und Vergrößerung der Poren, sowie die Zunahme der Mikrospannungen, was durch Laplace-Kräfte zu erklären ist.

Rajchenko et al. [108] haben an Kupferpulver IIMC-1 gezeigt, dass die Härte nach der elektro-mechanischen Impulsbearbeitung (EMIB) dreimal so hoch wie nach elektrischen Entladungssintern (EDS - Electro Discharge Sintering) ist. Die angelegten Impulse des Drucks mit kleiner Frequenz in zweitem Stadium des konduktiven Sinterns führen zur Intensivierung der Verdichtung und der Legierungsbildung.

Bei dem konduktiven Sintern von Verbundwerkstoffen, bestehend aus elektrisch leitender und nicht leitender Phase (z. B. Metall und Keramik), soll der Anteil an leitender Komponente hoch genug sein, um den Stromfluss durch die Probe zu ermöglichen. Nicht an letzter Stelle stehen dabei die Gefügecharakteristiken. Zu diesen zählt, außer Gefügegröße und -form, auch eine gegenseitige Phasenanordnung (Morphologie, Verzweigung und Verbindungsgrad). Die Arbeit von Konstantinova et al. [69] hatte das Ziel, eine theoretische Vorhersage des Einflusses der Fraktionszusammensetzung von leitenden und nicht leitenden Phasen auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften solcher Composite zu machen. Das theoretische Modell wurde mit dem Experiment bestätigt und es wurde folgende Abhängigkeit festgestellt: die Grenze der Perkolation (ein Grenzwert des Leitergehaltes, bei welchem die Leitfähigkeit Null wird) hängt von dem Verhältnis der Partikelgrößen des Leiters und der Isolationsphase ab. Wenn die Partikelgröße des Leiters im Verhältnis zur Partikelgröße des Isolators abnimmt, wird die Perkulationsgrenze sinken

(die Leitfähigkeit kann auch bei einem kleinen Gehalt der leitenden Phase erreicht werden). In anderem Fall steigt die Perkulationsgrenze an (ein kleiner Isolatorgehalt führt zu einer Isolierung von Composite). So reguliert das Variieren des Verhaltens der Partikelgrößen des Leiters und des Isolators die Leitfähigkeit von zweiphasigen Compositen des selben Volumenphasengehalts.

In der Arbeit [111] ist das Sintern des heterogenen Systems 20%Cu-80%Sn untersucht worden, wobei Kupfer als harte Komponente und Zinn als eine leicht schmelzende Matrix auftreten. Die Cu-Phase löst sich während des konduktiven Sinterns in der Sn-Matrix auf und es werden die Intermetallide  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  und  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  gebildet, während nach dem konventionellen Sintern zusätzlich die reine Cu-Phase vorhanden bleibt. Dieser Effekt lässt sich wie folgt erklären: Der Unterschied der Schmelztemperaturen beider Komponenten führte zur Erzeugung einer Elektrokonvektion in der Nähe des schwer schmelzenden Kupferpartikels. Diese Elektrokonvektion ermöglichte eine stärkere Übertragung des Werkstoffes von der Oberfläche der harten Komponente in die äußere Umgebung durch die Erzeugung einer Fließbewegung um den Einschluss.

Die Autoren [105], [109] haben die Besonderheiten des elektrischen Impulssinterns von Al- und Ni-Pulver mit einer Oxidschicht und die Wirkung von Prozessparametern (Stromart, Druck, Frequenz) auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass - obwohl die Probenerwärmung nach dem Sintern mit Gleichstrom homogen ist - eine Wärmeableitung am Probenrand stattfindet, die zu höherer Porosität im Randbereich führt. Der Wechselstrom wird infolge der Skin-Schicht zum Probenrand hin verdrängt und dadurch dessen Erwärmung verstärkt, wodurch der Einfluss der Wärmeableitung kompensiert wird und die Temperaturverteilung über den Querschnitt der Probe homogener bleibt. Dabei sollen die Frequenzen des Wechselstroms aus der Sicht der passenden Tiefe von der Skin-Schicht für die ausgewählte Probengröße entsprechend ausgewählt werden. Zu hohe oder zu niedrige Frequenzen des Wechselstroms können die mechanischen Eigenschaften auch verschlechtern.

Die Ergebnisse der Arbeit [64] weisen darauf hin, dass die beim EDS gesinterten Proben eine chemische Inhomogenität besitzen. Diese Erscheinung wird durch die gegenüber dem konventionellen Sintern kürzeren Sinterzeiten erklärt, während der nur die Kontaktgebiete zwischen den Partikeln erwärmt bzw. geschmolzen werden.

In [6] wurde gezeigt, dass die physikalischen und speziell die mechanischen Eigenschaften von 80%Cu-20%Sn in Abhängigkeit der Haltedauer beim EDS-Prozess beeinflusst werden können. Das erste Stadium wird durch einen relativ kleinen Vorverdichtungsdruck charakterisiert, der zu einer Erzeugung ionisierter Mikrokanäle zwischen angrenzenden Pulverpartikeln führt. Im zweiten Stadium wird ein größerer Druck (Pressdruck) auf das Pulver aufgebracht, der zu einer Verminderung der Kontaktwärmequellen sowie einer intensiveren Partikelerwärmung und damit schließlich zu einer Verdichtung des Sinterkörpers führt. Die Verlängerung des ersten Stadiums von 10 auf 25 s bewirkt einen kleinen Anstieg der Kerbschlagarbeit, der Biegefestigkeit, des spezifischen elektrischen Widerstands, der Härte und Dichte. Die Verlängerung des zweiten Stadiums von 0 auf 30 s, wo ein höherer Stromfluss sowie ein höherer Druck herrschen, trägt zu signifikant besseren Eigenschaften bei.

Der Vorverdichtungsdruck gehört zu jenem wichtigen Prozessparameter, durch den die Sinteraktivierung erfolgt. Die Abhängigkeit der Porosität der gesinterten Proben von dem Vorverdichtungsdruck dient als ein Merkmal der Wichtigkeit dieses Parameters. Diese Abhängigkeit beschreibt eine Parabel mit einem Minimum und die Zunahme der Pulver-

oxidation verschiebt das Minimum dieser Kurve zu größeren Drücke. Bei einem Druck, der kleiner als der kritische Wert ist, erfolgt ein lokaler elektrischer Durchschlag, wodurch ein Kanalabschnitt in der Probe entsteht. Das Pulver im Kanal wird nicht gesintert, sondern durchgeschmolzen. Bei einem Druck gleich oder größer als der kritische Wert wird ein großer Kanal auf mehrere kleinere Kanäle über den Probenquerschnitt verteilt. Eine Erhöhung der Vorverdichtungskraft von 0 auf einen kritischen Wert führt zur Zunahme der Zwischenpartikelstellen bis zu einer maximalen Anzahl, bei der die Entladung stattfindet [109].

Die Untersuchungen zum Widerstandssintern von Eisenpulver, durchgeführt von Feng et al. in [34], haben gezeigt, dass die Verdichtung der Probe mit  $\varnothing 12,8 \times 13,6 \text{ mm}^2$  bis zu 95% relativer Dichte beim Aufheizen mit 600 K/s auf Sintertemperatur von 800°C und der Verweildauer von 6 min möglich ist. Die Versuche sind in einer Gleeble-1500D bei relativ geringer Spannung von 3 bis 10 V und bei großem Strom oberhalb 10 kA durchgeführt worden. Die Autoren weisen auf die schnellere Verdichtung des Werkstoffs während der Aufheizphase hin, da in dieser Phase ein höherer Widerstand eine höhere Joule'sche Erwärmung zur Folge hat.

Das konduktive Sintern von  $\text{ZrO}_2$ -Pulver erfolgte in der Literatur bevorzugt mit Hilfe von SPS-Verfahren [97].

## 2.7 Heißpressen von Metallkeramiken

Zahlreiche Untersuchungen und die dabei gemachten Erfahrungen haben nachgewiesen, dass ein von außen angelegter Druck den Sintervorgang eines porigen Körpers beschleunigt. Dieser beschleunigende Einfluss des Drucks auf die Sinterkinetik bei verschiedenen Drücken und Temperaturen resultiert aus unterschiedlichen Verformungsmechanismen des porösen Sinterguts, die detailliert von Geguzin in [39] beschrieben worden sind. Die Vorteile des Verfahrens liegen in der Erzeugung von dichten Werkstoffen bei niedrigeren Sintertemperaturen und kurzen Sinterzeiten gegenüber dem konventionellen Sintern, in hoher Festigkeit sowie häufig auch im Verzicht an Sinterhilfsmitteln. Während schon viele Kenntnisse zum Heißpressen von Keramiken, Metallen und Metall-Keramiken gewonnen worden sind, gibt es nur einzelne Arbeiten zum Heißpressen von Stahl- $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffen.

Das mechanische und morphologische Verhalten von Pulvergemischen, bestehend aus harten und weichen Partikeln, wurde von Bouvard bei der Verdichtung durch Heißpressen zusammen dargestellt [13]. Wenn der Anteil harter Partikel hoch ist und die Fließspannung der weichen Partikel zu groß im Vergleich zum angelegten Druck ist, erfolgt die Verdichtung durch Partikelumordnung. Im dem Fall, dass die Deformation weicher Partikel der Hauptverdichtungsmechanismus ist, hindern die harten Partikel den Verdichtungsprozess, vor allem wenn sie kleiner als die weichen Partikeln sind. Der Autor hat drei Strategien in Abhängigkeit vom Volumenanteil der harten Partikel und des Größenverhältnisses verfolgt: Harte Partikel können i) vorzugsweise isoliert voneinander sein, ii) Agglomerate bilden oder iii) ein durchdringendes Gefüge darstellen. Die letzte Möglichkeit ist am kritischsten. In diesem Fall kann die Verdichtung nur durch Deformation des Netzwerkes als Folge dessen Umordnung, als plastische Deformation oder als Fragmentierung von harten Partikeln stattfinden. Wenn diese Deformation unter dem angelegten Druck nicht möglich ist, wird die Verdichtung gestoppt.

Die Untersuchungen von Besson et al. zur Verdichtung von MMCs haben gezeigt, dass

dieselben Verformungsmechanismen in einem großen Bereich der Verdichtungsbedingungen und des Gehaltes an Verstärkungsteilchen gelten [10]. Die Ergebnisse bestätigen die oben beschriebene Theorie bezüglich einer Verzögerung der Verdichtung, die von der Verstärkung verursacht wird sowie von Größenverhältnis des Pulvergemisches und Mischheterogenität abhängt. Darüber hinaus ist der Einfluss größer als der entsprechende Effekt der Verstärkung auf die Kriechrate des vollständig verdichteten Körpers.

In der Arbeit von Zhou et al. sind die Eigenschaften des anhand Heißpressen hergestellten  $\text{ZrO}_2(2\text{Y})/\text{TRIP}$ -Stahl-Composites abhängig von der Beanspruchungsart untersucht worden [143]. Die Composite wurden dem Heißpressen bei  $1250^\circ\text{C}/20\text{ MPa}/30\text{ min}$  unterzogen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Zugfestigkeit und der Elastizitätsmodul von Composites bei der statischen Belastung mit der Zunahme von Zirkoniumdioxid bis zu 35 Vol.-% abnimmt, was auf eine schwache Anbindung von  $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ -Partikeln und  $\text{ZrO}_2/\text{TRIP}$ -Stahl zurückzuführen ist. Die dynamischen Fließgrenzen von Composites sind größer als die statischen wegen der induzierten Martensitumwandlung, welche ein besseres plastisches und gesamtes Deformationsvermögen unterstützt. Dabei ist der Effekt von  $\text{ZrO}_2$ -Anteil bei dem Beginn der dynamischen Deformation auf die Zugfestigkeit vom Verbundwerkstoff nicht evident. Die rheologischen Spannungen steigen in  $\text{ZrO}_2(2\text{Y})/\text{TRIP}$ -Stahl-Composite mit der  $\text{ZrO}_2$ - und Deformationszunahme. Trotzdem nehmen das Deformationsvermögen und die dynamische Festigkeit von Verbundwerkstoffen mit dem  $\text{ZrO}_2$ -Anteil ab 30 Vol.-% ab.

In den Arbeiten [135], [136], [62] erfolgte die Herstellung von TZP/SUS304-FGM und TZP/Ni Gradientenwerkstoffen durch Heißpressen bei  $1250^\circ\text{C}/1\text{ h}$  in der Stickstoffatmosphäre mit 5 K/min Aufheizen und Abkühlen. Die FEM-Modellierung wies darauf hin, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient der Composite-Bestandteile ein entscheidender Faktor für die Herstellung von den abkühlungsfreien Restspannungen und Rissen gradierten Werkstoffen ist. So wurde TZP/Ni-Composite als ein besserer thermisch isolierender Werkstoff gegenüber dem TZP/SUS304-FGM ausgewählt.

## 2.8 Nachverdichten von Metallkeramiken

Das Nachverdichten von gesinterten Verbundwerkstoffen erfolgt in der Literatur auf dem Weg des heißisostatischen Pressens oder durch Warmumformen, z. B. Pulverschmieden [96]. Ferner werden die Arbeiten zu diesen Themen dargestellt.

Das Nachverdichten von Automobilteilen aus AISI 316L mit PA12-Beschichtung, die vorher bei 300 MPa kaltgepresst und bei  $1320^\circ\text{C}/2\text{ h}$ /Vakuum gesintert worden sind, erfolgte in der Arbeit von Liang [80] durch heißisostatisches Pressen bei Temperaturen von  $1150^\circ\text{C}$  bzw.  $1250^\circ\text{C}$  und Drücken von 90 MPa bzw. 120 MPa. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass, wenn der HIP-Druck zunimmt und er den Druck in den geschlossenen Poren übersteigt, ein plastisches Fließen und eine Kriechverformung in den AISI 316L Proben stattfindet. Die geschlossenen Poren werden verkleinert oder zusammengeschrumpft, d. h. die Dichte nimmt zu. Wenn die HIP-Temperatur ansteigt, nimmt die Fließfestigkeit von AISI 316L ab. Die Temperaturzunahme führt zum Kornwachstum. Die HIP-Versuche haben gezeigt, dass die relative Dichte der AISI 316L-Proben stärker durch die HIP-Temperatur als durch den Druck beeinflusst wird. Die maximale Dichte von 97% wurde nach dem HIP bei  $1250^\circ\text{C}/120\text{ MPa}$  erzielt.

Das Verdichtungsverhalten von Bauteilen auf Stahlbasis AISI 304 bei varierten Her-

stellungsparametern ist von Lu et al. [83] untersucht worden, wobei die Herstellungsrouten aus Formgebung durch selektives Lasersintern (SLS) mit gleichzeitigem kaltisostatischem Pressen (CIP) im Bereich zwischen 300 bis 600 MPa sowie anschliessendem Hochsintern im Temperaturbereich zwischen 1250°C und 1350°C während 1 h unter Vakuum von  $10^{-3}$  Pa bestand. Abschließend wurden die Bauteile bei 1200°C/120 MPa/1 h isostatisch heißgepresst. Das bei maximalem CIP-Druck und Sinter Temperatur hergestellte Bauteil wies nach dem HIP eine maximale Dichte von 97% auf.

Die relative Dichte der AISI 316L-Proben nimmt nach dem HIP zu, während die Poren mit Temperatur- bzw. Druckzunahme eine globulare Form annehmen. Obwohl die Korngröße mit Temperatur und Sinterzeit zunimmt, steigen die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Dehnung und Streckgrenze) durch den Dichteanstieg. So nehmen die mechanischen Eigenschaften bei der Zugbeanspruchung mit der Erhöhung von HIP-Parametern (Druck, Temperatur) zu. Nach dem HIP-en sind im Gefüge Karbide zu erkennen, die die Dehnung der Proben beeinflusst haben, und zu den höheren Werten als im konventionellen Kompaktwerkstoff AISI 316L geführt haben. Die vorhandene Restporosität nach HIP verursacht niedrigere Dehnung (45,7 statt 50%) und einen kleineren Elastizitätsmodul (142,5 statt 197 MPa) im Vergleich mit Knetlegierung.

In der Arbeit von Guo [46] ist 2Y-PSZ/TRIP-Stahl durch Heißpressen des Pulvers bei 1250°C/20 MPa/30 min hergestellt worden. Die Stahlkorngröße und die Keramik Korngröße lagen bei 40 und 0,7  $\mu\text{m}$ . In [47] ist die TEM-Analyse der nach dem Split Hopkinson Pressure Bar Method deformierten Proben durchgeführt worden.

Die Herstellung von gradierten TZP/Ni und TZP-SUS304 erfolgte bei 1250°C/1 h mit Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min [60]. Die Gegenüberstellung der Ni- und SUS304-Matrix hat gezeigt, dass im ersten Fall die Restspannungen an den Phasengrenzen kleiner sind, welche trotzdem zur Rissbildung führen. Die FEM-Analyse ergab, dass diese Spannung aufgrund des Unterschieds in Wärmeausdehnungskoeffizient von Metall und Keramik entstanden sind. In der Arbeit [27] ist die Modellierung der Konsolidierung der Keramik mit Stahlpulver beim Sintern, HP und HIP unter Berücksichtigung von Mikrostruktureffekten, wie dem Kornwachstum, der Porengröße und der Porengeometrie durchgeführt worden.

Die Nachverdichtung, sowie die Formgebung des gesinterten MMC-Werkstoffes erfolgt bevorzugt im Bereich der Warmumformung. Das liegt zum einen daran, dass bei der Herstellung keine bzw. nur geringe Umwandlung von umwandlungsfähigen Gefügebestandteilen stattfinden darf, damit eine Umwandlung noch bei einer späteren Beanspruchung beispielsweise zur Energieabsorption auftreten kann. Zum anderen wird das Umformvermögen des Composites durch hohe Umformtemperaturen deutlich gesteigert und die infolge der stark unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Komponenten entstandenen Spannungen, die sich insbesondere an der Phasengrenze der Partikel-Matrix bilden können, werden bei hohen Temperaturen durch Diffusionsprozesse abgebaut.

Die Herstellung von Komponenten aus MMC durch Warmumformung erfordert die Kenntnis der Entfestigungskinetik, da sie zur Einstellung der benötigten Mikrostruktur und der darauffolgenden Eigenschaften beiträgt. Während die Fließspannung in den verschiedenen Phasen des Prozesses ein Ausdruck der dynamischen Ver- und Entfestigungsvorgänge ist, kann das statische Entfestigungsverhalten durch mehrstufige Stauchversuche oder Spannungsrelaxationsversuche untersucht werden.

Zahlreiche Arbeiten haben sich mit der Entfestigungskinetik austenitischer Stähle be-

fasst [124], [25], [94], [122], [18], [21]. Die Wirkungsrichtungen einzelner verfahrensbedingter Parameter auf das Entfestigungsverhalten bei Warmumformung ist qualitativ bei [120] erläutert. Daraus ist zu erkennen, dass eine Temperaturerhöhung einen schnelleren Ablauf der Entfestigungsvorgänge bei sonst gleichen Umformbedingungen bewirkt. Weiterhin kommt es bei steigender Umformgeschwindigkeit zur Zunahme des Umformbereiches, in dem dynamische Entfestigung überwiegt, wobei die statische Entfestigung durch steigende Umformgeschwindigkeit begünstigt wird. Die während der Pausenzeit ablaufenden Entfestigungsprozesse beeinflussen den Fließkurvenverlauf und verschieben den Steady-State-Bereich.

Die pulvermetallurgisch hergestellten Werkstoffe zeigen jedoch infolge der Restporosität etwas verminderte Festigkeits- und Dehnungseigenschaften [85], [54] und damit auch ein etwas geändertes Entfestigungsverhalten während der Warmumformung [74]. Die Zugabe der spröden Partikel zur Metallmatrix hat einen signifikanten Einfluss auf die Mikrostrukturentwicklung während der Umformung, was sich wiederum auf das Rekristallisationsverhalten auswirkt [19], [35], [56], [119]. So hängt die Rekristallisationskinetik stark von der Größe und der Größenverteilung der spröden Partikel ab. Nach Meinung mehrerer Autoren hemmen feine und eng verteilte Partikel die Rekristallisationsprozesse, während große und weiter auseinander liegende Teilchen sie fördern [86], [82]. Den quantitativen Parameter für die Ermittlung des hemmenden bzw. beschleunigenden Charakters von Teilchen in einem Metall-Partikel-Verbundwerkstoff stellt das Verhältnis des Partikelvolumenanteils zur Partikelgröße dar. So ist mit einer Beschleunigung der Rekristallisationsprozesse zu rechnen, wenn dieses Verhältnis unterhalb  $0,2 \mu\text{m}^{-1}$  ist [86]. Der Grund dafür besteht im optimalen Einfluss von Partikeln mit diesem Verhältnis auf die Versetzungsbewegung, auf die Inhomogenität der Formänderungsverteilung in der Matrix sowie auf die Art der Formänderungsstruktur in der Partikelumgebung [55].

Obwohl die spröden Partikel an der Umformung selbst nicht teilnehmen, stellen sie während der Umformung Hindernisse für die Versetzungsbewegung dar. Das führt zur lokalen Zunahme der Versetzungsdichte im Nahbereich der unregelmäßig ausgebildeten Partikel und zum Anstieg der Versetzungsdichte. Damit ist eine erhöhte lokale Krümmung des Kristallgitters in diesen Mikrobereichen verbunden, an denen sich Großwinkelkorngrenzen leichter bilden können. Große Partikel mit unregelmäßiger Form haben eine größere Wirkung auf die lokale Krümmung gezeigt, insbesondere bei geringen Umformgraden [43].



### 3 Zielstellung und Aufgabenstellung

Wie in der Literaturlauswertung gezeigt wurde, stellen Composites, die auf einer mit Mg-PSZ-Keramik verstärkten TRIP-Stahlmatrix beruhen, eine neue Klasse an Verbundwerkstoffen dar. Ein ähnliches mechanisches Verhalten sollen die in einzelnen Arbeiten untersuchten Y-PSZ/Stahl-Verbundwerkstoffe aufweisen [46], [143], [60]. Die systematische Erarbeitung einer möglichst günstigen pulvermetallurgischen Herstellungstechnologie durch Gegenüberstellung verschiedener Verfahren, steht für solche Composite-Werkstoffe aber noch aus. Während das konventionelle Sintern und Heißpressen eine breite Anwendung in der Praxis finden, ist das konduktive Widerstandssintern ein spezielles Verfahren mit begrenzter Anwendung. Besonders wichtig ist dabei die Übertragbarkeit der Kenntnisse zur sinterbedingten Wechselwirkung der Keramikphase mit Metall (Spinellbildung, Destabilisierung der Keramik) zu prüfen, um Composite-Werkstoffe mit umwandlungsfähigen Phasen herstellen zu können.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, die wissenschaftlichen Grundlagen zur Herstellung von TRIP-Matrix-Compositen zu erforschen sowie deren Eigenschaften (Dichte, Porosität, Leitfähigkeit, Korngröße und Gefügestruktur, mechanische Eigenschaften) in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Herstellungsverfahren zu analysieren. Es sollen die Einflussgrößen auf die mechanischen Eigenschaften und die Phasenzusammensetzung des Stahls sowie die Keramik ermittelt werden. Die MMCs sollen eine homogene Struktur mit möglichst geringen Anteilen an Defekten (Poren) und groben Agglomeraten der Keramikphase nach der Herstellung aufweisen. Ein besseres Verständnis soll durch Modellierung der Sinterprozesse erreicht werden. Eine quantitative Beschreibung der Entfestigungsprozesse bei der Warmumformung von pulvermetallurgisch hergestellten Halbzeugen soll es ermöglichen, die Umformparameter, abhängig von  $\text{ZrO}_2$ -Anteil und vom Porositätsniveau, auszuwählen bzw. zu steuern.

Um die gestellten Ziele zu erreichen, wurden folgende Anforderungen an die MMC-Eigenschaften und die Durchführung der Untersuchung gestellt:

1. Metastabiles Austenitgefüge:

Die Metastabilität der Stahlphase bleibt beim Hochtemperatursintern im Bereich von  $1100^\circ\text{C}$  bis  $1420^\circ\text{C}$  bzw. bei Warmumformung erhalten. Die chemische Zusammensetzung des Ausgangspulvers bewirkt sowohl die Metastabilität des Austenits als auch die Phasenzusammensetzung der Stahlmatrix nach der Herstellung.

2. Hoher tetragonaler  $\text{ZrO}_2$ -Anteil:

Eine geeignete Kombination der Sinterparameter (Temperatur und Zeit) sowie der Keramikart und Stahlzusammensetzung sollen den Anteil von monoklinem  $\text{ZrO}_2$ , das sich während des Sinterns umwandelt, verringern.

3. Erhöhte Duktilität und Festigkeit:

Je nach Sinterverfahren und Sinterbedingungen laufen unterschiedliche Sintermechanismen ab, die einen Einfluss auf Gefügebestandteile, Korngröße und Porositätsniveau

in der metallischen Matrix ausüben. Der zunehmende  $\text{ZrO}_2$ -Anteil steigert die Festigkeit bei Verringerung der Duktilität des MMCs. Die Kombination dieser Größen soll es ermöglichen, die betreffenden Anwendungs- bzw. Gebrauchseigenschaften einzustellen.

4. Gute Phasenanbindung (sowie  $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ , als auch  $\text{ZrO}_2/\text{TRIP}$ -Stahl):

Eine gute Anbindung von Composite-Komponenten soll auf dem makroskopischen Niveau zur Lastübertragung während mechanischer Beanspruchung beitragen, wodurch höhere Festigkeit erreicht sowie ein Werkstoffversagen verzögert werden soll.

5. Modellierung der Sinterkinetik:

Eine Modellbildung, die die technologischen Parameter beim Sinterprozess mit den resultierenden Eigenschaften der Sinterkörper in Beziehung setzt, soll auf semiphysikalischer bzw. halbempirischer Basis erfolgen. Die Modellparameter sind auf Basis experimenteller Daten, die in entsprechenden Versuchsprogrammen zu ermitteln sind, zu bestimmen.

## 4 Untersuchte Werkstoffe

### 4.1 Stahlpulver

Für die Untersuchungen standen sowohl Stahl- als auch PSZ-Pulver zur Verfügung. Das Stahl-Pulver wurde einerseits kommerziell als AISI 304 (1.4301) und andererseits als an der TU BAF verdühtes hochmanganhaltiges Ausgangsmaterial bezogen. Das verwendete Stahlpulver 1.4301 stand für die Untersuchungen in Form unterschiedlicher Chargen zur Verfügung. Diese unterscheiden sich sowohl in der chemischen Zusammensetzung (Tabelle 4.1) als auch in der Partikelgröße (Tabelle 4.2). Die Knetlegierung des Stahls 1.4301 wurde im gewalzten Zustand nach Lösungsglühen bei der Temperatur von 1050°C während einer Haltedauer von 30 min mit anschließender Gasabschreckung bereitgestellt. Das Gefüge des Stahls bestand aus Austenitkörnern mit einer mittleren Korngröße von 32,4 µm sowie ungelösten Karbiden. Das hochmanganhaltige Pulver lag in zwei unterschiedlichen Mn-Gehalten vor (s. Tabelle 4.1).

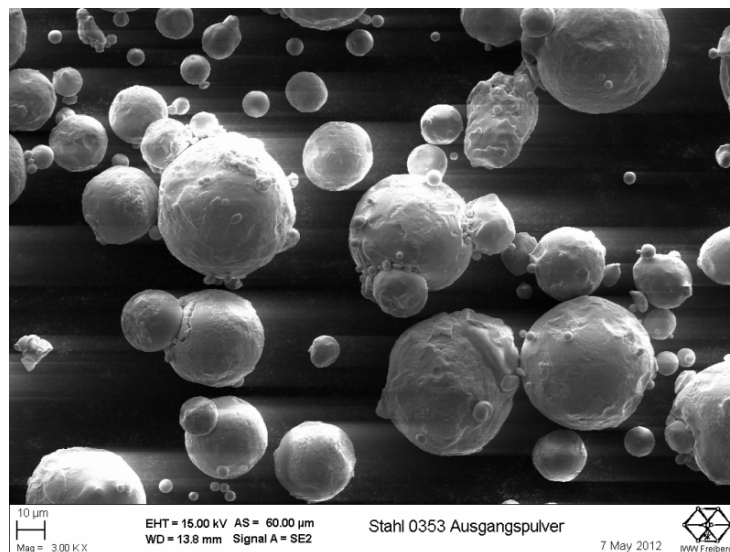
**Tab. 4.1:** Chemische Zusammensetzung des Stahlpulvers AISI 304, in Ma.-%.

	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Ti</b>	<b>Nb</b>	<b>N</b>	<b>δ-Ferrit</b>
VORGABE	<0,07	<2,00	<1,00	<0,015	17,5-19,5	8,0-10,5	0	0	0	<0,10	min.
Knetlegierung	0,04	1,39	0,44	0,02	18	7,72	-	-	-	0,07	
<b>0312</b>	0,08	0,75	0,76	0,015	21,3	11,9	2,27	0,005	0,02	0,25	9
<b>0353</b>	0,01	0,87	0,18	0,007	17,5	10	0,03	0,004	0,007	0,04	7
<b>0363</b>	0,03	1,69	0,51	0,008	18,3	8,1	0,12	0,01	0,008	0,08	12
<b>0387</b>	0,05	1,34	0,37	0,009	17,5	8,4	0,23	0,006	0,01	0,1	18
<b>16-6-6</b>	0,05	5,98	0,97	0,011	14,4	5,5	-	-	-	0,04	-
<b>16-7-6</b>	0,03	7,1	1,1	0,016	16,2	5,9	-	-	-	0,01	-

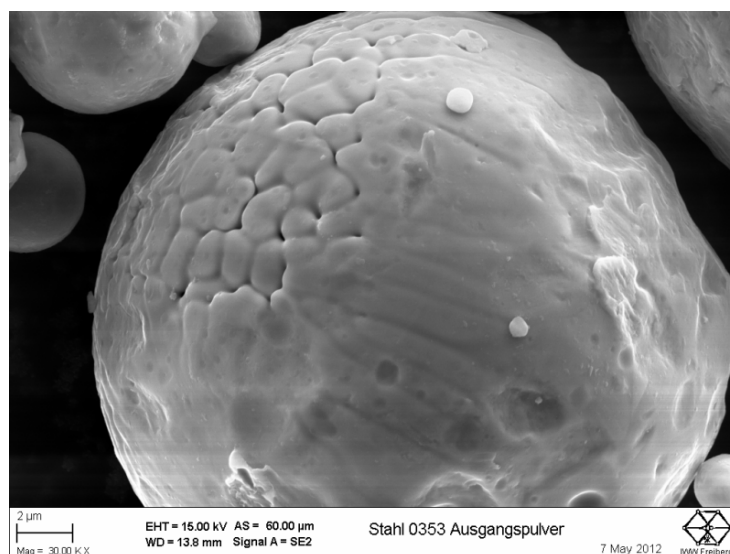
**Tab. 4.2:** Partikelgrößenverteilung und Reindichte von Stahl-Chargen 1.4301.

	<b>Partikelgröße [µm]</b>			<b>Reindichte <math>\rho_{rein}</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	
<b>0312</b>	8,9	26,1	58,3	7,83
<b>0353</b>	10,9	30	51,7	7,91
<b>0363</b>	7,8	21,0	45,8	7,77
<b>0387</b>	7,0	16,5	31,5	7,81

Das verwendete Pulver liegt nach der Gasverdüsung in globularer Form vor, wie Bild 4.1 zeigt. Es lassen sich die einzelnen Kristallite in den Stahlpartikeln gut unterscheiden, siehe Bild 4.2.

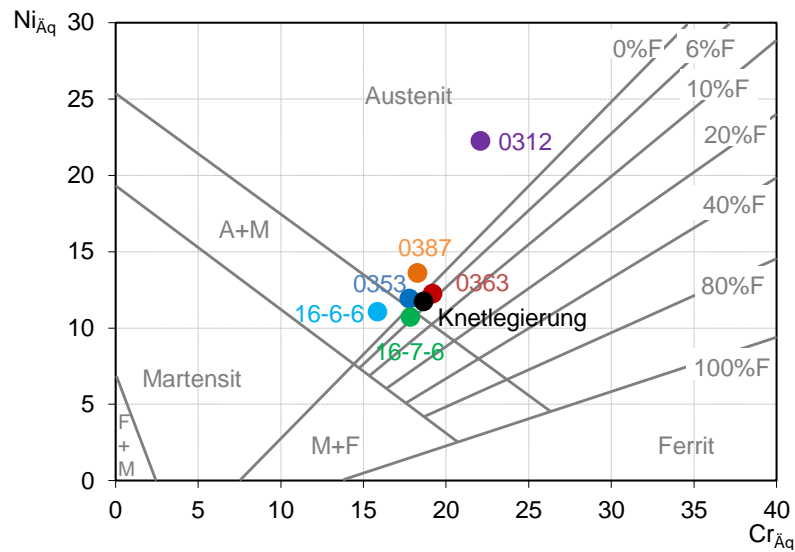


**Bild 4.1:** REM-Aufnahme der einzelnen Pulverpartikel im Ausgangspulver 0353.

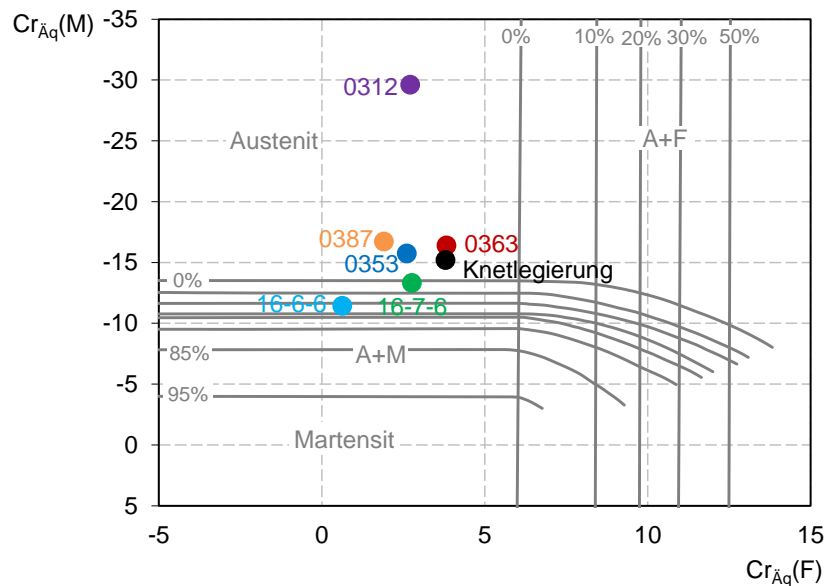


**Bild 4.2:** Pollykristalle in Stahlpartikeln Charge 0353.

Die berechneten Cr- und Ni-Äquivalente der untersuchten Chargen lassen sich mit dem Gefügediagramm nach Schaeffler [89] sowie nach Potak und Sagalevich [14] gegenüberzustellen (Bild 4.3). Entsprechend der beiden Diagramme liegt die Stahlcharge 0312 weit entfernt von den Ferrit- und Martensit-Bereichen, was die Austenitstabilität gewährleistet. Diese Charge weicht von den Normen der Stahlmarke AISI 304 aufgrund der hohen Kohlenstoff-, Chrom-, und Nickelgehalte ab. Die anderen Chargen liegen ungefähr in einem Bereich und besitzen im Gefüge einen geringen Ferritanteil von bis zu ca. 10% (Bild 4.3a). Während das Schaeffler-Diagramm nur allgemein auf den Martensitphasenanteil hinweist, gibt das Diagramm nach Potak und Sagalevich die konkreten Werte von 1-2% in der Legierung 16-7-6 und von ca. 10% in der Legierung 16-6-6 an (Bild 4.3b).



(a) nach Schaeffler [89]



(b) nach Potak und Sagalevich [14]

Bild 4.3: Gefügediagramm der untersuchten Stahl-Chargen.

## 4.2 Zirkoniumdioxid

Das verwendete  $\text{ZrO}_2$ -Pulver stand für die Untersuchungen in der teilstabilisierten Form zur Verfügung. Als Stabilisator wurde einerseits  $\text{MgO}$  und andererseits  $\text{Y}_2\text{O}_3$  verwendet. Zur Ermittlung des Einflusses der Partikelgröße lag das Mg-PSZ-Pulver in Form von feinen sowie groben Partikeln vor. Die Mg-PSZ-Pulver fein und grob unterscheiden sich in dem MgO-Gehalt, sowie im Anteil von den Verunreinigungen wie  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , was eine Auswirkung auf Phasenanteil der Keramik hat. Die chemische Zusammensetzung und die Partikelgrößenverteilung mit Phasenanteilen der verwendeten  $\text{ZrO}_2$ -Pulver sind in Tabelle

4.3 und Tabelle 4.4 zusammengestellt.

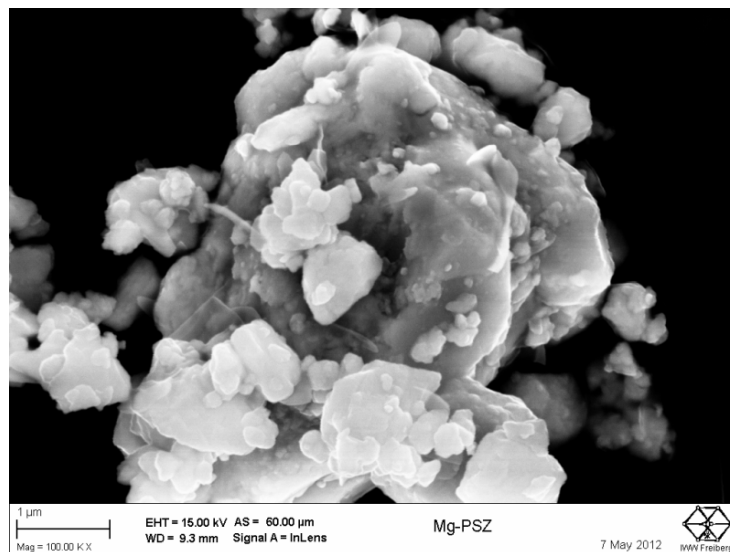
Das Bild 4.4 charakterisiert die Morphologie des Mg-PSZ Pulvers. Die Keramikpartikel im Ausgangspulver liegen in Agglomeraten vor und weisen eine spratzige Form auf.

**Tab. 4.3:** Zusammensetzung des  $\text{ZrO}_2$ -Pulvers, Gehalte in Ma.-%.

		$\text{ZrO}_2$	MgO	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{HfO}_2$	CaO	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Mg-PSZ	fein	91,4	3,4	-	2,43	0,63	1,73	0,21	0,14	0,01
	grob	94,2	2,8	-	0,41	0,38	1,74	0,15	0,13	0,13
YSZ		88,4	0,1	6,7	1,05	0,4	1,78	1,45	0,14	0,03

**Tab. 4.4:** Partikelgrößenverteilung, Phasenanteil und Reindichte von Zirkoniumdioxid.

		Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]			Phasenanteil [%]			Reindichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
		$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	mon.	tetr.	kub.	$\rho_{\text{rein}}$
Mg-PSZ	fein	0,1	1,3	10,8	10	36	54	5,7807
	grob	0,2	3,1	22,4	35	32	33	5,7748
YSZ		0,3	1,2	2,5	17	59	24	5,9596



**Bild 4.4:** REM-Aufnahme des Mg-PSZ grob.

## 5 Experimentellen Untersuchungen

### 5.1 Herstellungsprozesse

Für die experimentelle Herstellung der MMC-Proben wurden die folgenden vier Prozesse herangezogen:

- konventionelles Sintern
- konduktives Sintern
- Heißpressen (HP)
- Heißisostatatisches Pressen (HIP)

Die Schrittfolge für jeden Herstellungsprozess ist dem Bild 5.1 zu entnehmen. Die Vorbereitung des Pulvergemisches für alle Routen erfolgte entweder über Mischen oder über mechanisches Legieren der Pulvermixturen. Die Herstellung von Proben für das konventionelle Sintern erfolgte mittels bildsamer Formgebung des Pulvergemisches durch Extrudieren. Die extrudierten Proben wurden anschließend einem Entbinderungsschritt unterzogen und abschließend gesintert.

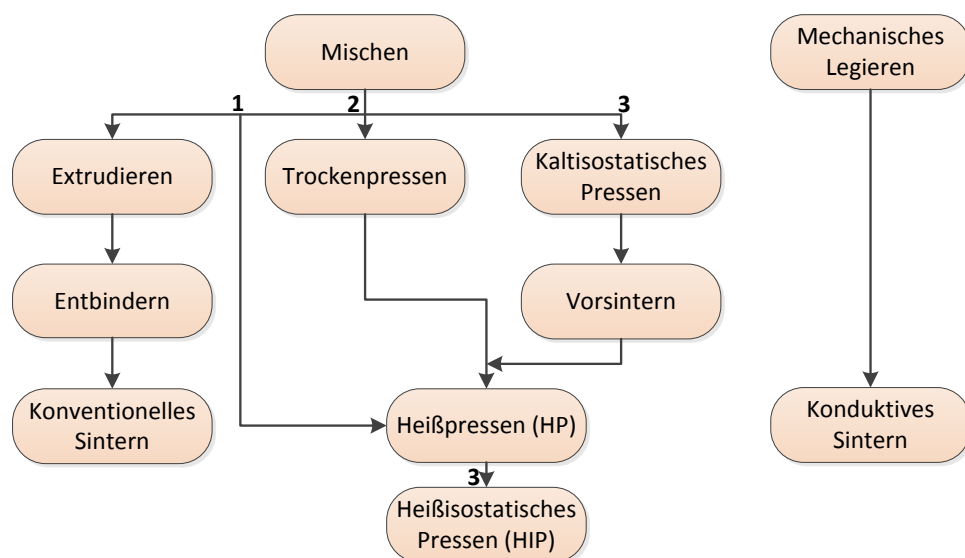


Bild 5.1: Herstellungsprozesse.

Beim Heißpressprozess wurden drei Herstellungsrouten untersucht:

1. Direktes Heißpressen des Pulvergemisches
2. Heißpressen des Pulvergemisches nach dem Trockenpressen
3. Heißpressen des Pulvergemisches nach kaltisostatischem Pressen und anschließendem Vorsintern

Einige der über die dritte Heißpressroute hergestellten Proben wurden zur Eliminierung der Restporosität abschließend isostatisch heißgepresst. Im Folgenden werden diese Herstellungsschritte nun einzeln näher erläutert.

### 5.1.1 Mischen und mechanisches Legieren

Vor dem Mischen wurde der Volumenanteil von  $\text{ZrO}_2$  abhängig von der Herstellungsrouten auf die Niveaus von 0 Vol.-%, 2,5 Vol.-% (MMC2.5), 5 Vol.-% (MMC5), 10 Vol.-% (MMC10) und 30 Vol.-% (MMC30) eingestellt. Die anorganische Pulvermischung wurde ca. 30 min im Behälter mit Yttrium stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Bällen gemischt (nur bei Composite). Speziell für den Prozess des konventionellen Sinterns erfolgte anschließend die Zugabe von Bindermittel.

Die Vorbereitung des Pulvergemisches für konduktives Sintern erfolgte mittels Mahlens der Pulvermischung in der Schwingmühle unter hohem Energieeintrag. Durch solche eine intensive mechanische Behandlung lässt sich eine Homogenisierung bis zum atomaren Niveau erreichen und sie wird deswegen als "mechanisches Legieren" bezeichnet [114]. Bei diesem Verfahren ist der Energieeintrag im Vergleich zum konventionellen Mischen durch ein größeres Verhältnis von Mahlkugelmengen zum Mahlgut deutlich höher. Damit verbunden sind eine starke Deformation des Pulvers und eine kontinuierliche Folge von Verschweißungs-, Aufbrech- und Wiederverschweißungsvorgängen. Am Ende des Prozesses wird ein Pulvergemisch mit einer aktivierten Oberfläche hergestellt, was für das konduktive Sintern eine wichtige Bedingung darstellt. Die Dauer des Mahlens betrug ca. 90 s für je 250 g.

### 5.1.2 Extrudieren und Trocknen

Die bildsame Formgebung des Pulvergemisches erfolgte am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der TU BAF. Die Masse für die bildsame Formgebung wurde durch Zugabe von Kunststoffen und Bindermittel zum Pulvergemisch hergestellt. Die Mischung der Masse erfolgte im konventionellen Mixer (Toni Technik, Deutschland) bei einer Verweildauer von 5 min. Schließlich erfolgte die Zugabe von Wasser mit abschließendem Kneten des Gemisches solange, bis eine plastische Masse entsteht. Die extrudierten Stäbe ( $\varnothing 20$  mm) wurden mit Hilfe eines entlüftbaren Einschnuckenextruders mit Vakuumkammer in Kombination mit der Knetmaschine LK III 2A (LINDEN, Deutschland) hergestellt. Im Laufe des Extrusionsprozesses wurden die Proben in Segmente mit der benötigten Länge geschnitten. Nach der Extrusion wurden die Proben stufenweise bei  $40^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  und  $110^\circ\text{C}$  in einem Lufttrockner während der Dauer von bis zu 12 h bei jeder Temperatur getrocknet, wobei eine Luftfeuchtigkeitsabnahme von etwa 80% auf 20% erfolgte.



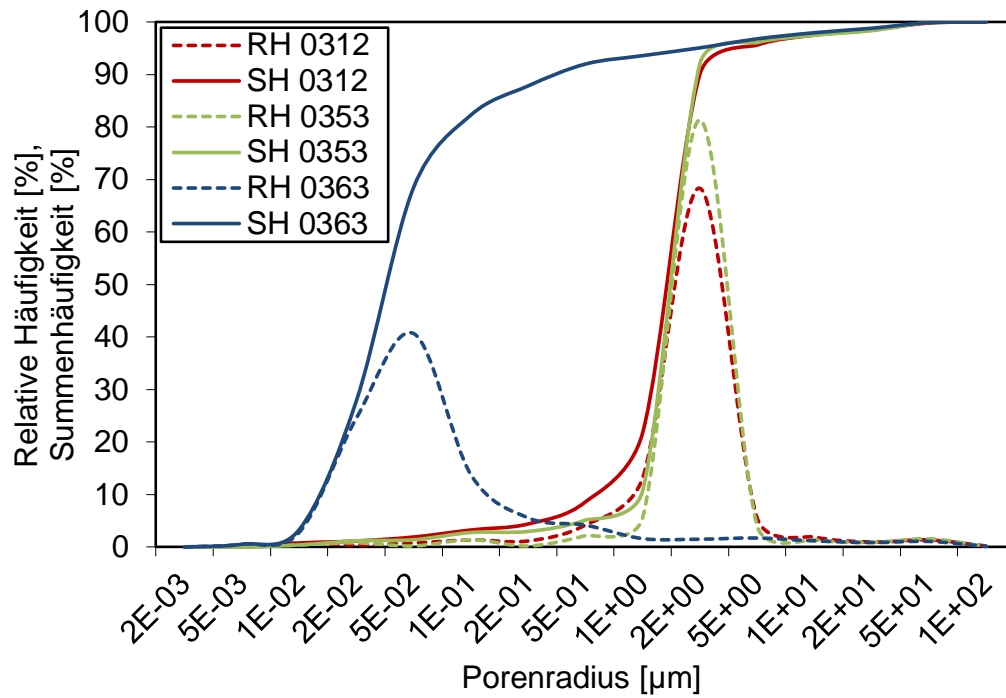


Bild 5.2: Porenverteilung der extrudierten Stahlproben.

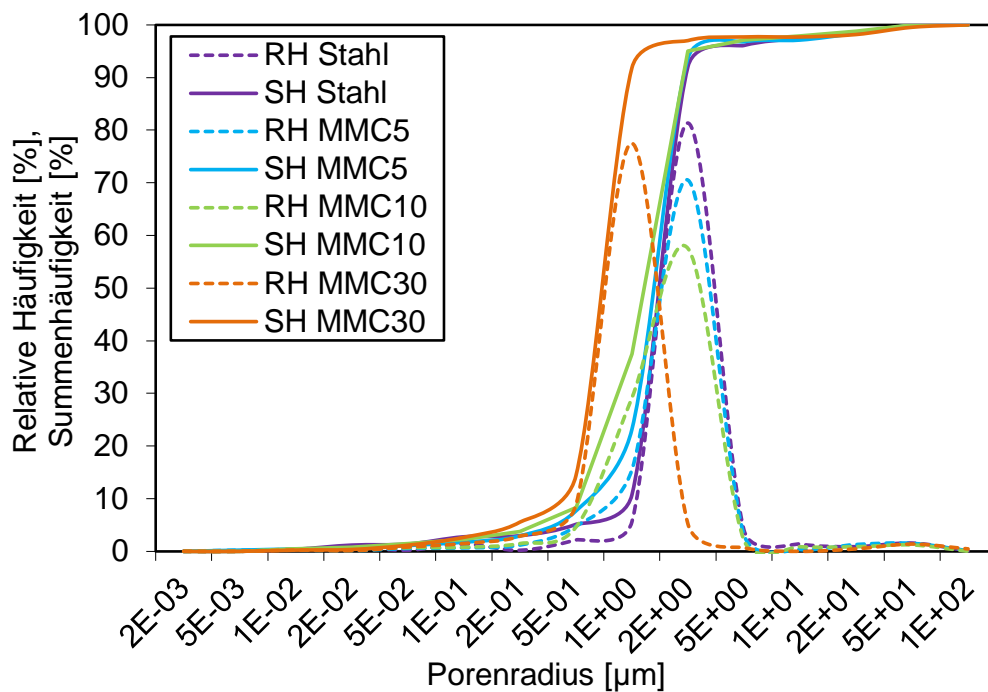


Bild 5.3: Porenverteilung der extrudierten MMC-Proben (Charge 0353).

Die auf Basis der Quecksilberporosimetriemethode ermittelte Porengrößenverteilung der extrudierten Stahlproben weist die feinsten Poren für den Stahl 0363 auf, während die Stähle 0312 und 0353 einen ähnlichen Verlauf mit größeren Poren zeigen (Bild 5.2). Mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Anteil von bis zu 10% ist die relative Häufigkeitsverteilung der Poren breiter und beim MMC30 verschiebt sie sich zu feineren Poren (Bild 5.3).

Die Ausgangsdichte der extrudierten Stahlproben und Composite-Proben liegt in einem Bereich von 57% bis 63% - ohne Berücksichtigung von ca. 2,5% des Bindermittelgehaltes (Tabelle 5.1).

**Tab. 5.1:** Dichte der extrudierten Stahlproben und MMC-Proben.

	Stahl			Stahl 0353 mit Mg-PSZ grob		
	0312	0353	0363	MMC5	MMC10	MMC30
Rohdichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	4,99	4,48	4,62	4,67	4,49	4,21
Relative Dichte [%]	63,4	56,6	59,5	59,9	58,4	57,9

### 5.1.3 Kaltisostatisches Pressen und Trockenpressen

Das kaltisostatische Pressen und Trockenpressen erfolgten am Fraunhofer Institut (IKTS) in Dresden. Bei kaltisostatischem Pressen sind die Pulvergemische bei einem isostatischen Druck von 350 MPa in eine Form von  $\varnothing 90 \times 40 \text{ mm}^2$  gepresst worden. Die Endabmessungen der Proben nach dem Trockenpressen bei dem Druck von 60 MPa betragen  $\varnothing 80 \times 20 \text{ mm}^2$ . Diese Proben konnten dem abschließenden Heißpressen ohne zusätzliche mechanische Bearbeitung unterzogen werden.

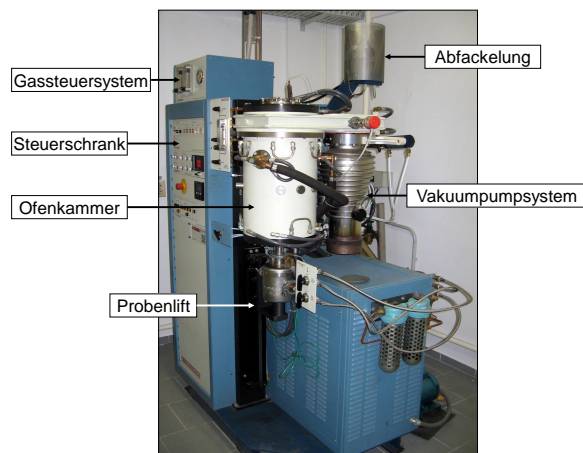
### 5.1.4 Entbindern

Das Entbindern von extrudierten zylindrischen Vollstäben mit dem Durchmesser von 20 mm wurde an Luft im konventionellen Umluftofen "Nabertherm N30/65A" vorgenommen. Es erfolgte bei 350°C während der Dauer von 5 h. Die Aufheizung geschah bis 100°C mit 2 K/min und darüber im Temperaturbereich von 100°C bis 350°C mit 0,2 K/min. Umgekehrt erfolgte das Abkühlen zwischen 350°C und 100°C mit 0,2 K/min und unter 100°C mit 2 K/min. Die verminderten Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten wurden oberhalb 100°C verwendet, um sicherzustellen, dass das Entbindern vollständig ablaufen kann. Bei Temperaturen unter 100°C findet noch kein Entbindern statt, so dass die Prozesszeit durch schnelleres Aufheizen und Abkühlen verkürzt werden kann.

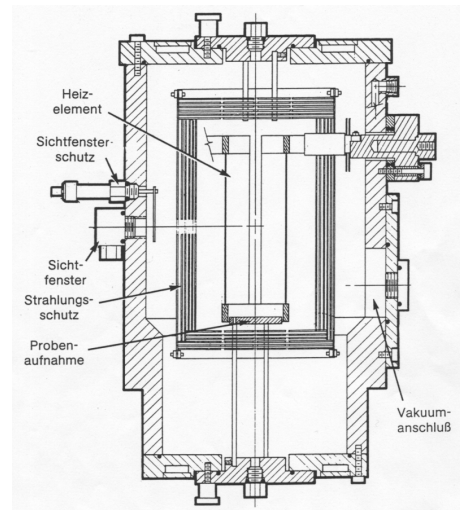
### 5.1.5 Konventionelles Sintern

Die Sinterversuche sind an extrudierten und entbinderten Verbundwerkstoffen mit einem Keramikphasenanteil von 0 Vol.-% bis zu 30 Vol.-% im Laborsinterofen Astro Modell 1100-60100-M1 (Fa. Thermal Technology GmbH) durchgeführt worden. Wie aus Bild 5.4a zu entnehmen ist, besteht der Laborofen aus der Ofenkammer, dem Probenlift, einem Gassteuer- und Vakuumpumpsystem sowie einem Steuerschrank.

Das Innere der Ofenkammer ist in Bild 5.4b dargestellt. Die Arbeitszone der Kammer hat Abmessungen von  $\varnothing 120 \times 350 \text{ mm}^2$ . Die zu sinternde Probe kann mit Hilfe eines widerstandserhitzten Mo-Heizleiters auf die Temperatur von bis zu 1700°C gebracht werden.



(a) Laborsinterofen Astro Modell 1100-60100-M1



(b) Ofenkammer

**Bild 5.4:** Abbildung des Laborsinterofens (a) und Querschnitt der Ofenkammer (b)

Vorteile eines Mo-Heizleiters liegen trotz beträchtlicher Herstellungskosten in den hohen maximalen Einsatztemperaturen bei einer langen Lebensdauer. Nach Angaben des Herstellers liegt die typische Temperaturkonstanz des Ofens bei 1700°C bei  $\pm 3^\circ\text{C}$  über 35% und  $\pm 6^\circ\text{C}$  über 50% des Ofenkammervolumens. Die Überwachung und Steuerung der Temperatur in der Ofenkammer erfolgt mit Hilfe von Wolfram-Rhenium-Thermoelementen. Die Genauigkeit der Temperaturmessung liegt in diesem Temperaturbereich bei  $\pm 4^\circ\text{C}$ .

Der Sintervorgang ist unter Argon (Klasse 5.0), unter Stickstoff (Klasse 5.0) und Vakuum von  $10^{-6}$  mbar durchgeführt worden. Vor dem Sinterprozess wurde die Ofenkammer mit der entbinderten Probe zuerst evakuiert und anschließend mit dem vorgesehenen Prozessgas gespült. Daraufhin erfolgte das Sintern. Dabei durchströmte das Gas die Ofenkammer mit den Proben mit einer Geschwindigkeit von 0,03-0,04 l/min. Der erhöhte Druck in der Kammer betrug ca. 30 kPa (0,3 bar). Die Sintertemperatur  $T_{\text{sint}}$  wurde im Bereich zwischen 1100°C und 1430°C je nach der Stahlcharge variiert. Dabei wurde die Aufheizgeschwindigkeit zwischen 3 K/min und 7 K/min eingestellt, während die Abkühlgeschwindigkeit immer den konstanten Wert von 10 K/min annahm. Die Haltezeit bei Sintertemperatur  $T_{\text{sint}}$  wurde im Bereich von 10 min bis 3 h variiert.

Die Bedingungen der Vorversuche zur Bestimmung des Einflusses der Sinterparameter auf die Endigenschaften des gesinterten Werkstoffes wurden mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung festgelegt, mit Proben der Stahlcharge 0312 durchgeführt und schließlich wurden die Ergebnisse zur Gewinnung eines besseren Überblicks über die wichtigsten Abhängigkeiten modelliert. Temperatur, Aufheizgeschwindigkeit und Haltezeit bei Sintertemperatur wurden entsprechend der Tabelle 5.2 eingestellt. Die Modellmatrix des Typs  $VFV2^3$  unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen der Aufheizgeschwindigkeit, Sinterzeit und Sintertemperatur ist der Tabelle 5.3 zu entnehmen. Als Optimierungsgrößen ( $y$ ) sind die relative Dichte und die Makrohärte HV10 ausgewählt worden. Die MMCs auf Basis der weiteren Stahlchargen wurden mit der Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min bei variiertem Sintertemperatur und Zeit ohne statistische Versuchsplanung gesintert.

**Tab. 5.2:** Versuchsbedingungen.

Faktor	Temperatur [°C]	Aufheizgeschwindigkeit [K/min]	Haltezeit [min]
Hauptniveau (0)	1350	5	120
Variationsintervall (I)	50	2	60
Oberes Niveau (+1)	1400	7	180
Unteres Niveau (-1)	1300	3	60
Versuchsbedingungen: $X_1 = (x_1 - 1270)/100$ bei $x_1 \in [1170, 1370]$ in [°C] $X_2 = (x_2 - 5)/2$ bei $x_2 \in [3, 7]$ in [K/min] $X_3 = (x_3 - 120)/60$ bei $x_3 \in [60, 180]$ in [min]			

**Tab. 5.3:** Modellmatrix.

Nummer des Versuchs	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_1x_3$	$x_2x_3$	$x_1x_2x_3$	$y$
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	$y_1$
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	$y_2$
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	$y_3$
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	$y_4$
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	$y_5$
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	$y_6$
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	$y_7$
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$y_8$

Das Vorsintern von kaltisostatisch und trocken gepressten zylindrischen Körpern für abschließendes Heißpressen wurde am Fraunhofer Institut (IKTS) in Dresden bei 1100°C/1 h in H<sub>2</sub>-Atmosphäre (Durchflussrate 1 l/min) durchgeführt. Aufheizgeschwindigkeit und Abkühlgeschwindigkeit lagen bei 5 K/min. Die Dichte betrug 6,62 g/cm<sup>3</sup> bei einer offenen Porosität von 13,6%. Anschließend sind die einzelnen Proben mit den Abmessungen  $\varnothing 79 \times 25$  mm<sup>2</sup> aus dem gesinterten Körper spanend herausgetrennt worden. Da die Probenabkühlung bei der Trennung mit Hilfe eines Kühlmittels erfolgte, wurden die Proben anschließend bei 800°C mit einer Verweildauer von 3 h in H<sub>2</sub>-Atmosphäre (3 l/min) entbindert. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug 3 K/min. Abschließend wurden die hergestellten Proben dem Heißpressen unterzogen.

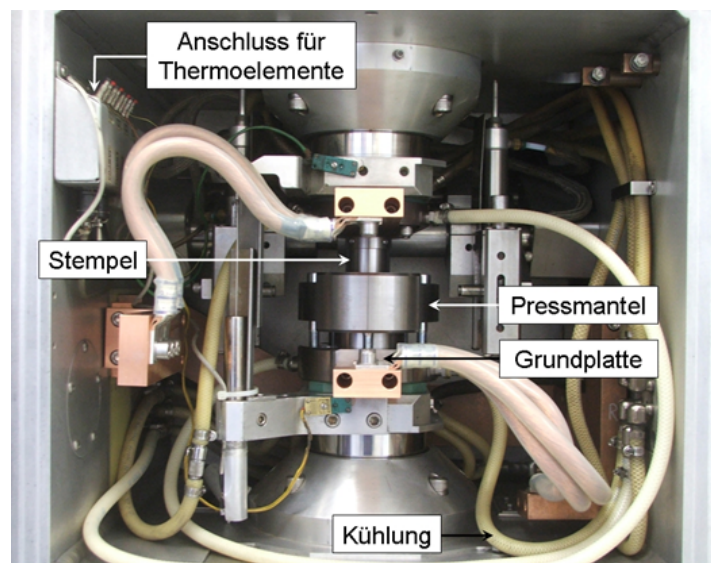
### 5.1.6 Konduktives Sintern

Zum konduktiven Sintern wurde das multifunktionale Simulationssystem GLEEBLE HDS-V40 der Fa. DSI (USA) eingesetzt (Bild 5.5a). Das Aufbau des Werkzeuges zum konduktiven Sintern in der GLEEBLE ist in Bild 5.5b wiedergegeben. Seine Konzipierung erfolgte in der Vorbereitungsphase der Arbeit. Das Werkzeug besteht aus einer wassergekühlten Unterplatte, einer Stauchplatte, einer nach innen und nach außen konisch ausgelegten Keramikmatrize, einer Stahlmatrize, die die Keramikmatrize armiert, einem

Stempel und einer wassergekühlten Oberplatte. Die Unter- und Oberplatten verfügen über Stromanschlüsse, sind aber gegenüber den anderen Teilen der GLEEBLE elektrisch isoliert. Das zu sinternde Pulver füllt vor dem Versuch die Keramikmatrize aus. Um das Anschweißen des Pulvers an die Stauchplatte und den Stempel zu vermeiden, befindet sich eine Ta-Folie dazwischen. Nach dem Schließen der Keramikmatrize mit dem Stempel und dem Aufbringen eines kritischen Vorsinterdrucks erfolgt entsprechend einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Zyklus das konduktive Sintern. Die Temperatur der Probe während des Prozesses wird mit Hilfe eines durch die Stauchplatte geführten Thermoelements kontinuierlich kontrolliert und gesteuert. Ein weiteres Thermoelement ermöglicht die Temperaturmessung der Stauchplatte unmittelbar an deren Oberfläche. Die Probenabkühlung erfolgt im Sinterwerkzeug.



(a) GLEEBLE HDS-V40



(b) Werkzeug zum konduktiven Sintern

**Bild 5.5:** Abbildung des multifunktionalen Simulationssystems (a) und Aufbau des Werkzeuges zum konduktiven Sintern (b).

Nach Auswertung der Ergebnisse der Vorversuche wurden Graphitplatten oben und unten zwischen Stempel und Sintergut gelegt, um die Wärmeverluste zu reduzieren. Die Menge des zu sinternden Pulvers betrug bei jedem Versuch 250 g. Die Abmessungen der Probe sind ca.  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$  oder  $\varnothing 12 \times 50 \text{ mm}^2$  gewesen worden. Die Keramikmatrize- und Werkzeugoberfläche wurde vor jedem Versuch zwecks besserer Abtrennung vom Sintergut nach dem Versuch mit hexagonalem Bornitrid (BN) besprüht.

Die Sinterversuche sind bei jedem Sintertemperaturniveau mit variierten Aufheizgeschwindigkeiten von 50 bis 300 K/min, mit Verweildauern von bis zu 12 min und mit einer Solltemperatur von ca. 1300°C durchgeführt worden. Der Druck im Temperaturbereich von RT bis 800°C wird als Vorsinterdruck und der bei 900°C wird als Sinterdruck bezeichnet. Während der Vorsinterdruck bis zu max. 75 MPa variiert wurde, ist der Sinterdruck mit bis zu 40 MPa eingestellt worden. Im Laufe der Sinterversuche wurden die Spannungs- und Stromwerte mit dem Messgerät ALMEMO 2690-8 (Fa. AHLBORN, Deutschland) aufgenommen.

### 5.1.7 Heißpressen

Entsprechend Bild 5.1 wurde das Heißpressen nach drei Herstellungsrouten in einer HP-Anlage des Typs HPW 200/250-2200-180 am Fraunhofer Institut, IKTS Dresden durchgeführt. Die Probenabmessungen betrugen  $\varnothing 80 \times 30 \text{ mm}^2$  und  $50 \times 60 \times 30 \text{ mm}^3$ . Die Sintertemperatur wurde zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1275^\circ\text{C}$  variiert. Die Haltezeit bei der Sintertemperatur lag im Bereich zwischen 5 min und 2 h. Der Pressdruck wurde im Intervall zwischen 10 MPa und 40 MPa variiert, wobei der Druckaufbau erst nach dem Erreichen der Sintertemperatur erfolgte. Während der Aufheiz- und Abkühlphase betrug der Druck nur 10 MPa. Das HP-Werkzeug wurde vor jedem Versuch mit einer BN-Suspension besprüht. Eine Mo-Folie schützte die Probe gegen Aufkohlung durch das Graphitwerkzeug. Die Kammer der HP-Anlage ist vor jedem Versuch von Sauerstoff durch einen Vorvakuumaufbau evakuiert und anschließend mit Argon 5.0 befüllt worden. Während das Heißpressen nach Route I auf der Basis der Stahlpulvercharge 0353 erfolgte, wurde für Routen II und III das Stahlpulver der Charge 0387 angewendet.

### 5.1.8 Heißisostatisches Pressen

Die über die HP-Route III hergestellten Stahlproben wurden dem heißisostatischen Nachverdichten in der HIP-Anlage ABRA am Fraunhofer Institut, IKTS Dresden unterzogen. Die Proben wurden bei einer Temperatur von  $1225^\circ\text{C}$  mit einer Verweildauer von 1 h unter einem heißisostatischen Druck von 100 MPa isostatisch heißgepresst. Der Druck beim HIP wurde wie folgt aufgebaut: Eine Evakuierung bis  $200^\circ\text{C}$  mit anschließendem Einlassen von Ar-Gas mit einem Druck von 20 MPa, der bis Sintertemperatur auf 100 MPa gesteigert wurde. Die Aufheizgeschwindigkeit auf Sintertemperatur betrug  $5 \text{ K/min}$ .

## 5.2 Charakterisierung von Eigenschaften

### 5.2.1 Dichte und Porosität

Die Bestimmung der offenen Porosität ( $P_{op}$ ) und der Rohdichte ( $\rho_{roh}$ ) der gesinterten Proben wurde nach dem Archimedischen Prinzip durch das Wassereindringverfahren entsprechend DIN EN 623 Teil 2 vorgenommen. Das Prinzip beruht darauf, dass ein poröser Körper eine Massezunahme erfährt, wenn sich seine von außen zugänglichen Poren mit Flüssigkeit füllen.

Die Probe wurde vorab im Trockenschrank bei  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  bis zur Massenkonstanz getrocknet. Danach wurden die Massen der trockenen und der erkalteten Probe ( $m_1$ ) ermittelt. Abschließend erfolgte die Bestimmung der Masse der Proben sowohl im Stadium unter Wasser ( $m_2$ ) als auch oberflächlich abgetupft ( $m_3$ ), wofür jeweils drei Messungen erfolgten. Die relativen Dichten der Keramikproben wurden auf die Reindichten von Stahl und  $\text{ZrO}_2$  bezogen. Die Rohdichte lässt sich folgenderweise ermitteln:

$$\rho_{roh} = \frac{\rho_L \cdot m_1}{m_3 - m_2} \quad (5.1)$$

Für die offene Porosität gilt folgende Formel:

$$P_{op} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad (5.2)$$

Die Gesamtporosität  $P$  lässt sich aus Gleichungen 5.3 und 5.4 bestimmen.

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{roh}}{\rho_{rein}} \quad (5.3)$$

$$P = 1 - \rho_{rel} \quad (5.4)$$

wobei  $\rho_{rein}$  die Reindichte des Werkstoffes und  $\rho_L$  die Dichte des Wassers sind. Um die geschlossene Porosität zu erhalten, subtrahiert man von der Gesamtporosität die offene Porosität. Für Porengrößen mit mehr als ca. 200  $\mu\text{m}$  ist das Verfahren nicht mehr anwendbar, da dann die Kapillarkräfte so klein sind, dass das Infiltrationsfluid nicht mehr in den Poren gehalten werden kann. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt  $\pm 0,0002 \text{ g/cm}^3$ . In der Arbeit wurde die relative Dichte von gesinterten Werkstoffen in % verwendet. Die relative Dichte von dem Verbundwerkstoff wurde nach der Mischungsregel berechnet. Z. B. für MMC10 wird die relative Dichte wie folgt berechnet:

$$\rho_{rel} = (0,1 \cdot \rho_{rein}^{ZrO_2} + 0,9 \cdot \rho_{rein}^{Stahl}) \cdot 100\% \quad (5.5)$$

## 5.2.2 Mechanische Eigenschaften

Die Werkstoffprüfung von mechanischen Eigenschaften der nach den unterschiedlichen Prozessen hergestellten Proben erfolgte an einer Universalprüfmaschine AG 100 bei RT nach DIN 50125. Die Probengeometrie entsprach der Form C  $\varnothing 4 \times 20 \text{ mm}^2$  nach DIN 50125. Die Probenentnahme erfolgte in Achsrichtung (Extrusionsrichtung) bei konventionell gesinterten und quer zur Achsrichtung in konduktiv gesinterten bzw. heißgepressten Proben.

## 5.2.3 Kerbschlagbiegearbeit

Der Kerbschlagbiegeversuch ist am Pendelschlagwerk Modell BRA342038301 bei RT durchgeführt worden. Die Versuchsdurchführung entsprach der DIN EN ISO 148-1, dabei wurden die V-Kerb-Proben mit einer Geometrie  $55 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  angewendet. Die Probenentnahme erfolgte in Achsrichtung bei konventionell gesinterten und quer zur Achsrichtung in konduktiv gesinterten bzw. heißgepressten Proben.

## 5.2.4 Fließkurven

Zur Ermittlung von Fließkurven konsolidierter Proben wurden Stauchversuche bei RT an einem servohydraulischen Prüfsystem durchgeführt. Die zu untersuchenden Stauchproben wurden in Achsrichtung (Extrusions- bzw. Pressrichtung) entnommen. Die Probenabmessungen einer zylindrischen Druckprobe entsprachen  $\varnothing 10 \times 18 \text{ mm}^2$ . Die Versuchsdurchführung erfolgte entsprechend der DIN 50106. Die Umformgeschwindigkeit lag bei  $1 \text{ s}^{-1}$ . Einige Versuche an konduktiv gesinterten Proben sind an Stauchproben  $\varnothing 6 \times 6 \text{ mm}^2$

entsprechend des Untersuchungsziels, eine Analyse der Eigenschaftsvariation über den Probenquerschnitt vorzunehmen, mit einer Umformgeschwindigkeit  $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  vorgenommen worden. Zur Reduzierung der Reibung wurden die Stirnflächen der zylindrischen Proben mit Öl geschmiert. Die Erstellung von Fließkurven auf Basis der erhaltenen Daten erfolgte mit einer Reibwert- und Temperaturkorrektur.

### 5.2.5 Elastizitäts- und Schubmodul

Die Bestimmung des E-Moduls erfolgte mit Hilfe der Ultraschallmessung entsprechend der DIN EN 843-2 in Probenachsrichtung. Die Messungen wurden am Gerät TICO der Fa. PROCEQ Testing Instruments bei der Signalfrequenz von 5 kHz durchgeführt. Die vollständige Ankopplung des Prüfkörpers an die Stirnseiten von Zylinderproben wurde mittels Öl gewährleistet. Das Durchschallungsverfahren basiert auf dem Impuls-Echo-Verfahren, indem der Prüfkörper (der als Sender und Empfänger gedient hat) sich auf einer Seite der Probe befindet. Dabei wird ein Ultraschallimpuls in die Probe gesendet und das ankommende Rückwandecho von der gegenüberliegenden Seite aufgenommen bzw. registriert. Bei dem Versuch werden die Laufzeiten zwischen Sendeimpuls und das Rückwandecho für Longitudinal- und Transversalwelle gemessen und auf deren Basis Elastizitäts- und Schubmodul berechnet. Die Messunsicherheit des Elastizitätsmoduls liegt üblicherweise unter 2%. Mittels berechnetem E-Modul wurde der Koeffizient  $m$  bestimmt, der den Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul und der relativen Dichte des Sintergutes darstellt [101]:

$$m = \frac{1 - E_{rel}}{1 - \rho_{rel}},$$

wobei

$$E_{rel} = \frac{E_{exp}}{E_{theor}} \text{ und } \rho_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{rein}}$$

Der Zusammenhang zwischen der relativen Dichte, Härte, Koeffizient  $m$  und Zugfestigkeit wird wie folgt berechnet [101]:

$$R_m = K \cdot \frac{HV_{0,025}}{m} \cdot \rho_{rel}, \quad (5.6)$$

wobei  $K$  ein weiterer Koeffizient ist.

### 5.2.6 Ausscheidungszustand

Der durch die gewählten Aufheizgeschwindigkeiten und -temperaturen eingestellte Lösungszustand der Stahlmatrix wurde für die betreffende chemische Zusammensetzung mit dem Software-Paket CHEMSAGE bzw. der auf Stähle spezifizierten Version STEELMAP berechnet. Die Berechnung fand im Temperaturintervall zwischen 200°C und 1200°C in 10K-Schritten statt. Die dadurch berechneten Lösungszustände gelten für das thermodynamische Gleichgewicht und geben, bezogen auf die experimentellen Versuchsbedingungen, die möglichen Maximalwerte wieder.



### 5.2.7 Entfestigungskinetik

Die Versuche zur Ermittlung der Entfestigungskinetik wurden an den bei 1300°C und 1390°C während 2 h unter Vakuum konventionell gesinterten Proben durchgeführt. Die Proben wurden ausschließlich aus Stahl 0353 mit der Zugabe von Mg-PSZ fein bis zu 10% über die Extrusionsroute hergestellt.

Die Ermittlung der Entfestigungskinetik erfolgte am multifunktionalen Simulationssystem GLEEBLE HDS-V40 mit dem Zylinderstauchversuch (Prozesse der dynamischen Entfestigung) und dem Doppelstauchversuch (Prozesse der statischen Entfestigung). Beim Doppelstauchversuch wird eine Probe mit konstanter Umformgeschwindigkeit bis zum vorgesehenen Umformgrad umgeformt, vollständig entlastet und nach Ablauf variabel gestalteter Pausen- bzw. Haltezeiten mit der ursprünglichen Umformgeschwindigkeit noch einmal umgeformt. Aus den Unterschieden der Fließgrenzen von erster und von zweiter Umformstufe (nach Pausenzeit) lässt sich dann der Entfestigungsgrad infolge statischer Erholung und Rekristallisation berechnen [11]. Hierbei wurden Zylinderproben mit Abmessungen von  $\varnothing 10 \times 18 \text{ mm}^2$  eingesetzt, entnommen in Probenachsrichtung, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3 K/s auf Umformtemperatur gebracht und dort für eine Minute gehalten. Die Stauchversuche wurden mit zwei Umformgeschwindigkeiten von 0,1 s<sup>-1</sup> und 1 s<sup>-1</sup> bei Temperaturen zwischen 900°C und 1100°C durchgeführt. Zur Begrenzung des Einflusses der äußeren Reibung sowie der Umformwärme auf die Fließspannung und somit auf den Ver- und Entfestigungscharakter wurden alle aufgenommenen Fließkurven einer Temperatur- und Reibungskorrektur unterzogen. Die genauen Umformbedingungen sind Tabelle 5.4 zu entnehmen.

**Tab. 5.4:** Versuchsbedingungen bei der Ermittlung der Entfestigungskinetik.

Art der Entfestigung	Versuchsart	Relative Dichte der Ausgangsprobe [%]	Umformgrad [-]	Umformtemperatur [°C]	Umformgeschwindigkeit [s <sup>-1</sup> ]	Haltezeit zwischen Umformschritten [s]
dynamisch	Zylinderstauchversuch	84; 99	$\varphi_{max} = 1$	900; 1000; 1100	1	-
statisch	Doppelstauchversuch	99	$\varphi_1 = 0,35$ ; $\varphi_2 = 0,2$	900; 1000; 1100	0,1; 1	0,3; 1; 10

Die Auswertung der Fließkurven erfolgte nach der Offset-Methode, dargestellt in [11]. Für die Untersuchungen der Mikrostruktur wurden die Proben nach dem zweiten Stich mit einem Luft-Wasser Gemisch auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die licht- sowie rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchung erfolgte mittig entlang der Achse der getrennten Proben. Zur Dokumentation des Entfestigungszustandes der umgeformten Probe wurde die Härte HV10 im Stauchkreuz der Probe gemessen.

### Zur Modellierung der dynamischen Entfestigung

Die Modellierung des dynamischen Entfestigungsverhaltens erfolgte mit Hilfe reaktionskinetischer Berechnungsgleichungen auf unterschiedliche Weise (siehe z. B. [11], [15], [115]) anhand von Daten der experimentell erzeugten Fließkurven  $\sigma_F(\varphi)$ . Das nachfolgend ohne Herleitung angegebene Verfahren folgt dem Vorgehen von [91], dessen Wurzeln quellenmäßig leider nicht hinreichend zurückzuverfolgen waren. Der Wert dieses Verfahrens liegt besonders darin, dass das Modell die Fließkurven mit der dynamischen Entfestigung und Rekristallisation unmittelbar verknüpft, wie es eine physikalisch einheitliche Betrachtungsweise gebietet. Allerdings ist die numerische Parameterberechnung gegenüber "entkoppelten" Verfahren insgesamt aufwendiger und erfordert mehr Erfahrung. Für  $\varphi > \varphi_c$  ( $\varphi_c$  kritischer Umformgrad) kann dynamische Rekristallisation stattfinden. Andernfalls erfolgt nur dynamische Erholung:

$$\sigma_F(\varphi) = \sigma_{DRV}(\varphi) \quad \text{für } \varphi < \varphi_c \quad (5.7)$$

$$\text{mit } \sigma_{DRV}(\varphi) = u \cdot \sqrt[n_2]{1 - e^{-r \cdot \varphi^{n_1}}} \quad (5.8)$$

Die Funktionen  $u$  und  $r$  sind gegeben durch:

$$u = a_1 \cdot D_0^{b_1} \cdot \dot{\varphi}^{c_1} \cdot e^{\frac{Q_1}{R \cdot \Theta}} \quad (5.9)$$

$$r = a_2 \cdot D_0^{b_2} \cdot \dot{\varphi}^{c_2} \cdot e^{\frac{-Q_2}{R \cdot \Theta}} \quad (5.10)$$

wobei  $\Theta = \vartheta + 273,15$  die thermodynamische bzw. absolute Temperatur in Kelvin bezeichnet. Die Ausgangskorngröße wurde im vorliegenden Zusammenhang nicht variiert, d. h.  $b_1 = b_2 = 0$ . Der rekristallisierte Anteil ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$X_{dyn}(\varphi) = \begin{cases} 0 & \text{für } \varphi \leq \varphi_c \\ 1 - e^{-h_1 \cdot (\frac{\varphi - \varphi_c}{\varphi_m - \varphi_c})^{h_2}} & \text{für } \varphi > \varphi_c, h_1 = \ln 2, h_2 = 2 \end{cases} \quad (5.11)$$

Der kritische Umformgrad  $\varphi_c$ , bei dem die dynamische Rekristallisation einsetzt, berechnet sich zu:

$$\varphi_c = a_c \cdot \dot{\varphi}^{b_c} \cdot e^{\frac{Q_c}{R \cdot \Theta}} \quad (5.12)$$

Der Umformgrad

$$\varphi_m = a_m \cdot \dot{\varphi}^{b_m} \cdot e^{\frac{Q_m}{R \cdot \Theta}} \quad (5.13)$$

gibt an, bei welchem Wert ein Anteil von 50% dynamisch rekristallisiert ist.

Die effektive Fließspannung ergibt sich schließlich zu

$$\sigma_F(\varphi) = \sigma_{F0} + (1 - X_{dyn}(\varphi)) \cdot \sigma_{DRV}(\varphi) + X_{dyn}(\varphi) \cdot \sigma_{DRX} \quad (5.14)$$

Die effektive Fließspannung ist abhängig von drei Spannungsanteilen, der Anfangsfließspannung  $\sigma_{F0}$ , der Spannung infolge Erholung  $\sigma_{DRV}(\varphi)$  sowie dem Anteil infolge Rekristallisation  $\sigma_{DRX}$ . Die Anfangsfließspannung lässt sich als von Temperatur und Umformgeschwindigkeit abhängig beschreiben:

$$\sigma_{F0} = a_0 \cdot \dot{\varphi}^{b_0} \cdot e^{\frac{\Theta_0}{R \cdot \Theta}} \quad (5.15)$$

Der Beitrag der Erholung ( $\varphi < \varphi_c$ ) wird beschrieben durch  $\sigma_{DRV}(\varphi)$ , siehe Gleichung 5.8. Der dynamische Rekristallisationsanteil ( $\varphi > \varphi_c$ ) ergibt sich zu:

$$\sigma_{DRX} = a_3 \cdot \dot{\varphi}^{c_3} \cdot e^{\frac{\Theta_3}{R \cdot \Theta}} \quad (5.16)$$

Die Parameter  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  und  $Q_i$  sind mit den angegebenen Gleichungen und unter Heranziehung der entsprechenden Versuchsdaten mittels numerischer Verfahren der nichtlinearen Quadratmittelapproximation zu berechnen. Diese Parameterberechnung stellt ein mathematisch inverses Problem dar, dessen Lösungsverhalten zumindest insofern problematisch ist, als keine eindeutige, sondern i. Allg. zahlreiche mehr oder weniger gute Lösungen - im Sinne des GAUßschen Prinzips der Minimierung der Abstandsquadratsummen - zu erwarten sind. Diese Verfahren bedingen für die Parameterberechnung in jedem Falle die Vorgabe von Startwerten, die durch Schätzungs- und Probierv Verfahren zu gewinnen sind. Entsprechend rechen- und zeitaufwendig kann sich das Modellieren solcher Zusammenhänge gestalten. Der bestechende Vorteil eines an den jeweiligen Werkstoff angepassten Modells besteht darin, dass damit unmittelbar ein Messwertausgleich verbunden ist und dass darüberhinaus eine kompakte mathematische Form existiert, mit deren Hilfe mühelos sowohl Interpolationen als auch - mit der gebotenen Vorsicht - Extrapolationen möglich sind.

### Zur Modellierung der statischen Entfestigung

Die Zeit für 50%-ige statische Rekristallisation ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$t_{0,5} = g_1 \cdot \varphi^{g_2} \cdot D_0^{g_3} \cdot \exp\left(\frac{Q_{stat}}{R \cdot T}\right) \cdot \varphi^{g_4} \quad (5.17)$$

Der statisch rekristallisierte Anteil ergibt sich durch:

$$X_{stat} = 1 - \exp\left(h_1 \cdot \left(\frac{t}{t_{0,5}}\right)^{h_2}\right) \quad (5.18)$$

## 5.2.8 Makrohärte

Die Makrohärtebestimmung der hergestellten Proben wurde mit dem Prüfgerät ZHU250 (Fa. Zwick/Roell) durchgeführt. Die Messungen erfolgten mittels des Vickers-Verfahrens mit einem pyramidenförmigen Diamanten nach DIN EN ISO 6507-1. Der Mittelwert ist aus 5 Messungen mit einer Kraft von 98,07 N (HV10) pro eine Probe bestimmt worden.

### 5.2.9 Mikrohärte

Die Mikrohärtemessungen ermöglichen die Härtebestimmungen an kleinen Probenoberflächen und so lassen sich die Härtewerte einzelner Gefügebestandteile abschätzen. Die Mikrohärte der einzelnen Phasen ist mit dem Prüfgerät ZUV (Fa. Zwick/Roell) ermittelt worden. Die Vickers-Mikrohärte HV0,025 wurde mit einer Diamantpyramide nach DIN EN ISO 6507-1 gemessen. Die Ermittlung der Mikrohärte von  $\text{ZrO}_2$  und der Stahlmatrix wurde mit einer 5-fachen Belegung durchgeführt.

## 5.3 Untersuchungen zur Mikrostruktur

### 5.3.1 Probenpräparation

Die zu untersuchenden Proben wurden in Achsrichtung der gesinterten Körper entnommen. Nach dem Kalteinbetten sind sie einer Probenpräparation wie folgt unterzogen worden:

- Nassschleifen mit Siliziumkarbidpapier der Körnungen von 320 bis 1200 bei einem Schleifdruck von 100 N und mit einer Scheibendrehzahl von 300 U/min für 90 s;
- Mechanisches Polieren mit 6  $\mu\text{m}$ -, 3  $\mu\text{m}$ - und 1  $\mu\text{m}$ -Diamantemulsion mit Lubricant auf den Diamanttüchern Dac, Mol und NAP bei einem Druck von 100 bis 70 N, von 70 bis 50 N und von 50 bis 30 N entsprechend. Die Scheibendrehgeschwindigkeit betrug dabei 150 U/min für 10 min auf jeder Stufe. Als Endoperation folgten OP-AA-Polieren über 20 s sowie abschließendes Spülen mit Wasser und Lufttrocknen.

Eine polierte Schliffoberfläche wurde lichtmikroskopisch hinsichtlich der Porenmorphologie untersucht und diente ebenso der Mikrosondeanalyse und der REM-Analyse.

Die Entwicklung der Mikrostruktur der Proben (Austenitkorngröße und Phasenzusammensetzung von Stahl) erfolgte nach dem Ätzen bei der Temperatur von 60°C in verdünnter bzw. konzentrierter V2A-Beize über 90 s [116]. Den Nachweis der Sigma-Phase im Stahlgefüge ließ die Ätzung nach GROESBECK bei 50°C etwa 20 s bis mehrere Minuten zu. Die Karbide werden dabei schneller angeätzt als die Sigma-Phase, die dunkelbräunlich anläuft. Austenit wird nicht gefärbt, Ferrit leicht getönt [116].

Das martensitische Gefüge des verformten Werkstoffes ist nach der Nassätzung in Beraha II untersucht worden.

### 5.3.2 Metallographische Analyse

Die metallographische Untersuchung ist für eine qualitative und eine quantitative Bestimmung von Gefügebestandteilen nach dem Sintern bzw. nach der Warmumformung angewendet worden. Die Gefügebilder wurden mittels der mit dem Lichtmikroskop "Neophot 30" gekoppelten Kamera mit bis zu 1000-fachen Vergrößerungen aufgenommen. Die quantitative Auswertung der Gefügebilder, wie Porenformfaktor, Porengröße und Korngröße erfolgte mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogramms "Archive4Images".

### Auswertung der Porenmorphologie

Die Auswertung der Porenmorphologie erfolgte lichtmikroskopisch bei 250- bzw. 500-facher Vergrößerung. Zwecks einer ausreichenden Belegung wurden immer für einen Zustand ca. 5 Gefügaufnahmen herangezogen, so dass der Mittelwert mindestens aus Messergebnissen von 500 Poren gebildet wurde. Für jede Pore wurden ein Kreisformfaktor und eine Porenfläche ermittelt. Der Kreisformfaktor ergibt sich aus der Formel  $f = 4\pi F/U^2$ , wobei  $F$  - Fläche und  $U$  - Umfang der Pore sind [33]. Der Kreisformfaktor liegt stets im Bereich von 0 bis 1. Für einen idealen Kreis ergäbe sich der Wert  $f = 1$ . Je langgestreckter die Poren sind, desto mehr geht dieser Wert gegen Null.

### Korngrößenbestimmung

Die Gefüge wurden lichtmikroskopisch aufgenommen und nach der Linearanalyse ausgewertet [113], [118]. Für jede Probe wurden zur Bestimmung des Mittelwertes bis zu 5 Gefügaufnahmen für einen gleichen Zustand ausgewertet, so dass eine Kornanzahl von ca. 500 Stück ausgemessen wurde. Die Vergrößerung der verwendeten Fotos war abhängig von der jeweiligen Korngröße im Gefüge.

### **5.3.3 Phasenanalyse mittels magnetischer Waage**

Die Ermittlung der ferromagnetischen Phasenanteile erfolgte mit Hilfe der magnetischen Waage. Der ermittelte ferromagnetische Phasenanteil kann dabei aus mehreren Phasen, wie z. B. Ferrit und Martensit, bestehen.

Bei diesem Verfahren übt ein Magnetfeld magnetische Kräfte auf ferromagnetische Körper aus, die durch die Auslenkung eines Waagenarmes gemessen werden. Die wirkende Kraft ist proportional der gemessenen Stromstärke, die notwendig ist, um das Kompensationsfeld aufzubauen. Die Berechnung des ferromagnetischen Phasenanteils der zu untersuchenden Proben erfolgt deswegen durch eine Kalibrierung mit einer Standardprobe mit bekanntem Phasenanteil von  $\alpha'$ -Martensit/Ferrit nach Gleichung:

$$V_X^{ferro} = \frac{F_X}{F_{Kal}} \cdot \frac{m_{Kal}}{m_X} \cdot V_{Kal}^{ferro} \quad (5.19)$$

Der Messfehler dieses Messverfahrens liegt bei 1-5%. Je größer der Unterschied zwischen Proben- und Kalibrationsmasse ist, desto größer wird der Messfehler. Die Nachweisgrenze dieser Methode ist etwas geringer als 1% Volumenanteil an Ferrit bzw. Martensit.

### **5.3.4 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)**

Bei der wellenlängendispersiven Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) werden die Probenatome durch einen fokussierten Elektronenstrahl zur Emission charakteristischer Röntgenquanten angeregt, deren Energien bzw. Wellenlängen (die Broglie-Beziehung) von der Ordnungszahl des emittierenden Atoms abhängen (Mosley) [7]. Durch Beugung dieser Röntgenstrahlung an einem Spektrometerkristall mit definiertem Netzebenenabstand kann gemäß der Bragg-Gleichung bei einem bestimmten Glanzwinkel die Röntgenstrahlung für ein Element separiert und einem Detektor zugeführt werden.

Die Konzentrationsbestimmungen in Abhängigkeit von der Ortskoordinate wurden mit der Mikrosonde JXA8900RL (Fa. JEOL) durchgeführt. Das Gerät verfügt über zwei Vierkristallspektrometer und drei Zweikristallspektrometer mit insgesamt acht verschiedenen Kristalltypen. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV, der Strahlstrom 40 nA. Zur Quantifizierung der Analysen wurden die Intensitäten der Röntgenstrahlung der einzelnen Elemente auf der Probe mit denen eines Standards bekannter Zusammensetzung verglichen. Die Intensitäten sind auf Totzeit, Strahlstromdrift und Untergrund korrigiert. Die Messzeit pro Messpunkt betrug 10 s. Der k-Wert ergibt sich dann als Verhältnis von Probenintensität zu Standardintensität. Zur Quantifizierung der Analysen wurden diese k-Werte einer Ordnungszahl-, Absorptions- und Fluoreszenzkorrektur (ZAF-Korrektur) unterzogen. An den Proben wurden Konzentrations-Weg-Profile entlang einer Linie im Abstand von je 2  $\mu\text{m}$  gemessen.

### 5.3.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Analyse wurde sowohl an Schlißproben als auch an Bruchflächen nach Zug- und Kerbschlagbiegeversuchen durchgeführt. Es erfolgte eine Kohlenstoffbedampfung für die Composite-Werkstoffe, um die nicht leitfähige Keramikphase mit der nötigen Qualität aufzunehmen. Das REM-Gerät lässt eine hohe Vergrößerung bis zu 100.000-fach zu, um eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX-Analyse) in Mikrobereichen durchzuführen.

### 5.3.6 EBSD-Analyse

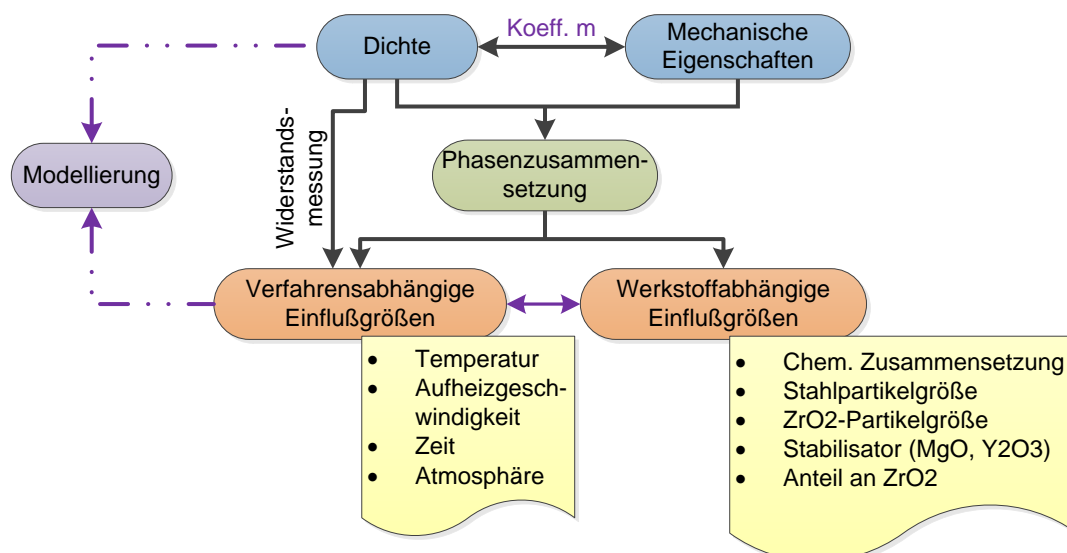
Die Charakterisierung der Phasenzusammensetzung an der  $\text{ZrO}_2$ -Keramik erfolgte mittels EBSD-Analyse. Die Untersuchungen wurden am Rasterelektronenmikroskop Philips XL30 mit EBSD-System TSL und EDX-System Genesis, verbunden mit Apollo10-Detektor von Edax/Ametek, durchgeführt. Da eine gute Probenflächenpräparation eine Voraussetzung für die Untersuchung darstellt, wurden die metallographisch präparierten Proben abschließend dem Vibrationspolieren mit einer Verweildauer von 20 h in einem Vibrationspoliergerät VibroMet2 von BUEHLER mit BUEHLER-Suspension MasterMet2 unterzogen. Um die elektrische Leitfähigkeit der Proben zu gewährleisten, wurde die Probenoberfläche mit einer Pt-Schicht im nm-Bereich aufgetragen. Die Identifizierung der Phasenzusammensetzung erfolgte mit Hilfe der ICDD-Datenbank, dargestellt in Tabelle 5.5.

**Tab. 5.5:** Die für EBSD-Analyse angewendeten Gitterparameter [9].

Phase	ICDD-No.	Kristall-system	Gitterparameter					
			$a$ [ $\text{\AA}$ ]	$b$ [ $\text{\AA}$ ]	$c$ [ $\text{\AA}$ ]	$\alpha$ [ $^\circ$ ]	$\beta$ [ $^\circ$ ]	$\gamma$ [ $^\circ$ ]
$\text{ZrO}_2$	0780047	monoklin	5,1507	5,2038	5,3156	90	99,196	90
$\text{ZrO}_2$	0140534	tetragonal	5,09	5,09	5,18	90	90	90
$\text{ZrO}_2$	0707304	tetragonal	3,5794	3,5794	5,1647	90	90	90
$\text{ZrO}_2$	0270997	kubisch	5,09	5,09	5,09	90	90	90
$\text{Mg}_{0,38} \text{Mn}_{0,62} \text{SiO}_3$	0832282	triklin	9,649	10,389	12,108	108,65	102,32	82,95
$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$	0011154	kubisch	8,03	8,03	8,03	90	90	90
Austenit		kfz	3,66	3,66	3,66	90	90	90
Martensit		krz	2,87	2,87	2,87	90	90	90

## 6 Konventionelles Sintern

Im folgenden Kapitel sind Ergebnisse zum konventionellen Sintern dargestellt. Die Zusammenstellung erfolgte entsprechend dem Flussdiagramm im Bild 6.1. Hierbei wurden alle Einflussgrößen auf die Phasenzusammensetzung des Verbundwerkstoffes in verfahrensabhängige und werkstoffabhängige eingeteilt und einzeln analysiert. Die Kinetik des Verdichtungsprozesses wurde anhand der Ergebnisse der Widerstandsmessung analysiert. Die Phasenzusammensetzung beeinflusst ihrerseits die Dichte und die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes. Die experimentell ermittelten Zusammenhänge ermöglichten es, ein halbempirisches Modell zur Vorhersage der resultierenden Dichte in Abhängigkeit von den Einflussgrößen aufzustellen. Anhand weiterer Messergebnisse wurde ein quantitativer Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Dichte aufgestellt. Die Verknüpfung der beiden Modelle erlaubt es, eine Vorhersage von mechanischen Eigenschaften nach den Ergebnissen der Modellierung zu treffen. Die Treffsicherheit der Verknüpfung wurde abschließend mit einem Beispiel belegt.



**Bild 6.1:** Flussdiagramm zur Ergebnisdarstellung beim konventionellen Sintern.

## 6.1 Verfahrensabhängige Einflussgrößen

### 6.1.1 Statistische Versuchsplanung

Die entsprechend dem Versuchsprogramm durchgeführten Versuche gestatteten es, lineare Modellgleichungen für die relative Dichte sowie für die Makrohärte HV10 in Abhängigkeit vom  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt aufzustellen. Die Tabelle 6.1 enthält die Koeffizienten der Gleichungen  $y = c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_{12}x_1x_2 + c_{13}x_1x_3 + c_{23}x_2x_3$ . Die signifikanten Einflussgrößen auf die Dichte nach dem Sintern unter Argon sind die Sintertemperatur mit dem Koeffizienten  $c_1$  sowie die Haltezeit mit dem Koeffizienten  $c_3$ . Während des Sinterns unter Vakuum wird die Dichte nur von der Sintertemperatur beeinflusst, wie der Regressionskoeffizient  $c_1$ , der als einziger den Signifikanztest bestanden hat, zeigt. Die Makrohärte von Werkstoffen nach dem Sintern unter Argon hängt von der Sintertemperatur und der Zeitdauer ab. Die Härte des unter Vakuum gesinterten Stahls hängt von allen drei Einflussgrößen und dem Wechselwirkungskoeffizient  $c_{13}$  für Temperatur und Zeit sowie von dem Wechselwirkungskoeffizient  $c_{23}$  bezüglich Aufheizgeschwindigkeit und Zeit ab. Entsprechend dem Adäquatheitstest sind die Regressionsmodelle adäquat.

**Tab. 6.1:** Koeffizienten der Regressionsgleichungen für Makrohärte und relative Dichte der unter Argon und Vakuum gesinterten Verbundwerkstoffe (Stahlcharge 0312 mit Mg-PSZ fein) in Abhängigkeit vom  $\text{ZrO}_2$ -Anteil.

		Sintern unter Argon				Sintern unter Vakuum					
		$c_0$	$c_1$	$c_3$	$c_{13}$	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_{13}$	$c_{23}$
$\rho_{\text{rel}} [\%]$	Stahl	96,8	46,6	7,5	-	111,3	31,9	-	-	-	-
	MMC2.5	97,8	52,7	7,3	-	Keine Versuche					
	MMC5	103,3	56,5	9,5	-						
HV10	Stahl	84,2	10,4	1,7	1,9	86,1	8,4	1,1	2	3,2	2
	MMC2.5	82,4	11,1	1,3	1,1	Keine Versuche					
	MMC5	82,6	10,8	1,5	1,1						

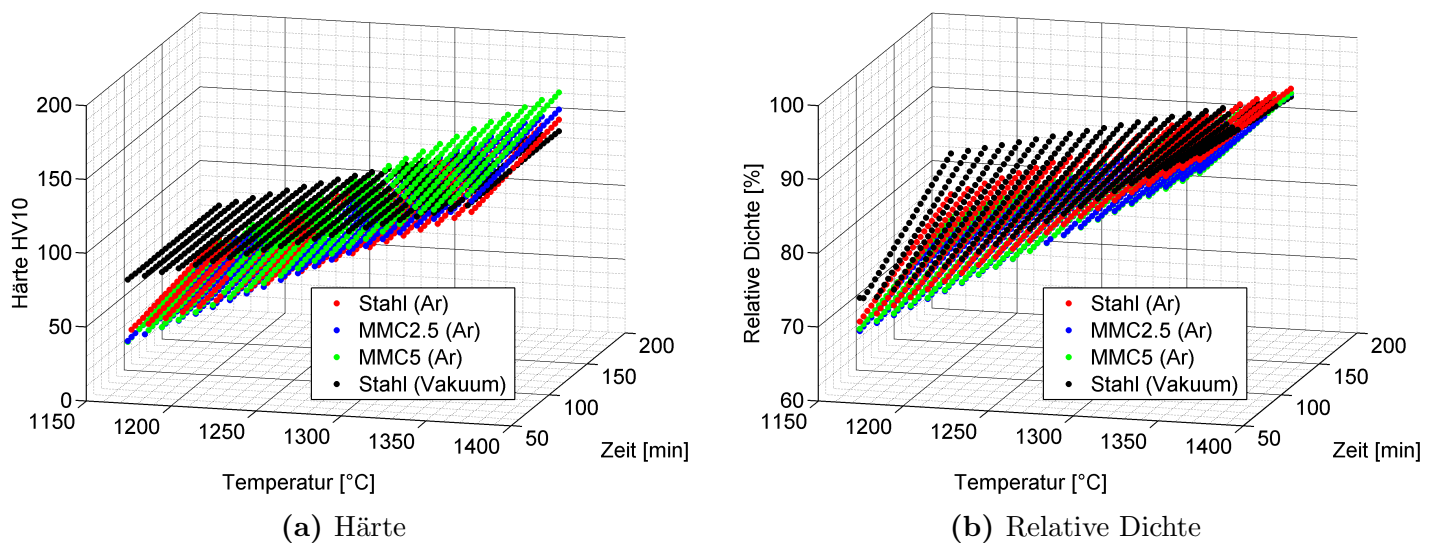
Mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Anteil stellen sich höhere Dichte- und Härtewerte ein (Bild 6.2). Außerdem ergibt das Sintern von undotiertem Stahl unter Vakuum - gegenüber dem unter Argon - höhere Dichte- und Härtewerte. Mit wachsender Zeit nehmen Härte und Dichte aller Werkstoffe zu. Die Zugabe von  $\text{ZrO}_2$  von bis zu 5% ergibt eine Härtezunahme im Bereich hoher Sintertemperaturen, wobei diese Werkstoffe mehr als 94% relativer Dichte besitzen.

### 6.1.2 Sinteratmosphäre

Zur Untersuchung des Einflusses der Sinteratmosphäre wurde der Stahl 0312 bei 1350°C während 2 h unter Ar- und  $\text{N}_2$ -Atmosphäre sowie unter Vakuum gesintert. Die Dichte- und Makrohärtewerte sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

Das Vakuumsintern ermöglicht die höchsten Dichte- und Makrohärtewerte im Gegensatz zum Sintern unter Stickstoffatmosphäre, wobei die niedrigsten Dichten von ca. 90% erhalten werden. Dennoch weisen diese Proben eine höhere Härte auf als die unter Argon gesinterten Stahlproben.



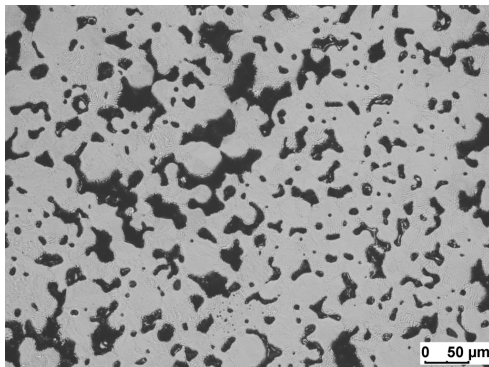
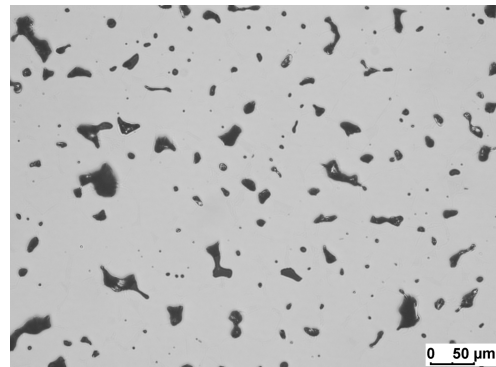


**Bild 6.2:** Regressionsmodelle für relative Dichte und Härte in Abhängigkeit von ZrO<sub>2</sub>-Gehalt und Sinteratmosphäre (Stahlcharge 0312 mit Mg-PSZ grob).

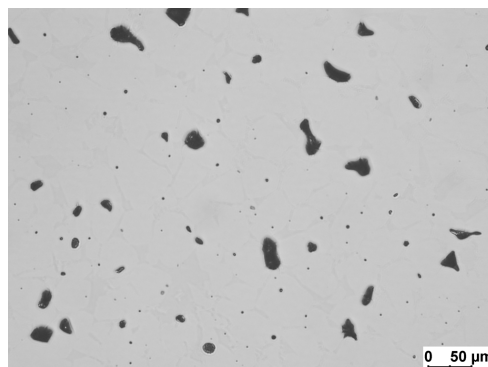
**Tab. 6.2:** Relative Dichte, offene Porosität und Makrohärte des Stahls 0312 in Abhängigkeit von der Sinteratmosphäre nach dem Sintern bei 1350°C während 2 h.

Atmosphäre	$\rho_{rel}$ [%]	$P_{op}$ [%]	HV10
Stickstoff	89,7	3,1	139±6
Argon	94,1	0,8	124±3
Vakuum	96,7	0,9	157±5

Die qualitative Gefügeanalyse stützt die Ergebnisse der Dichtebestimmung mittels der hier angewendeten Wasseraufnahmemethode, nach der die maximale Dichte der unter Vakuum gesinterten Probe und die niedrigste Dichte der unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gesinterten Probe erreicht werden (Bild 6.3). Die metallographische Analyse der Porenmorphologie nach dem Sintern unter diesen drei atmosphärischen Bedingungen zeigte einen Anteil von ca. 65% (N<sub>2</sub>), 55% (Vakuum) und 41% (Ar) an kleinen Poren (bis zu 10 µm in den gesinterten Stahlproben (Anhang, Bild 11.1). Der Formfaktor von ca. 50% der Poren liegt dabei bei 0,8 bis 1 für den unter Ar und Vakuum gesinterten Stahl, wobei der Prozentanteil der Poren für den unter N<sub>2</sub> gesinterten Werkstoff 40% beträgt (Anhang, Bild 11.2). Das Bild 6.4 stellt die Abhängigkeit der mittleren Porenfläche und des mittleren Formfaktors von der Sinteratmosphäre dar. Die Porenfläche nimmt in der Reihenfolge der Sinteratmosphären ab: N<sub>2</sub>, Ar, Vakuum. Den niedrigsten Formfaktor von 0,7 weisen die Poren nach dem Sintern unter N<sub>2</sub> auf. Nach dem Sintern unter Vakuum und Ar liegt der Formfaktor bei 0,73-0,74.

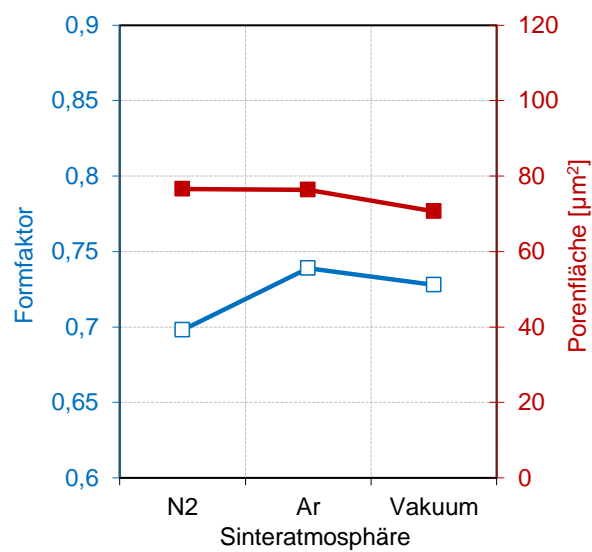
(a) N<sub>2</sub>-Atmosphäre

(b) Ar-Atmosphäre



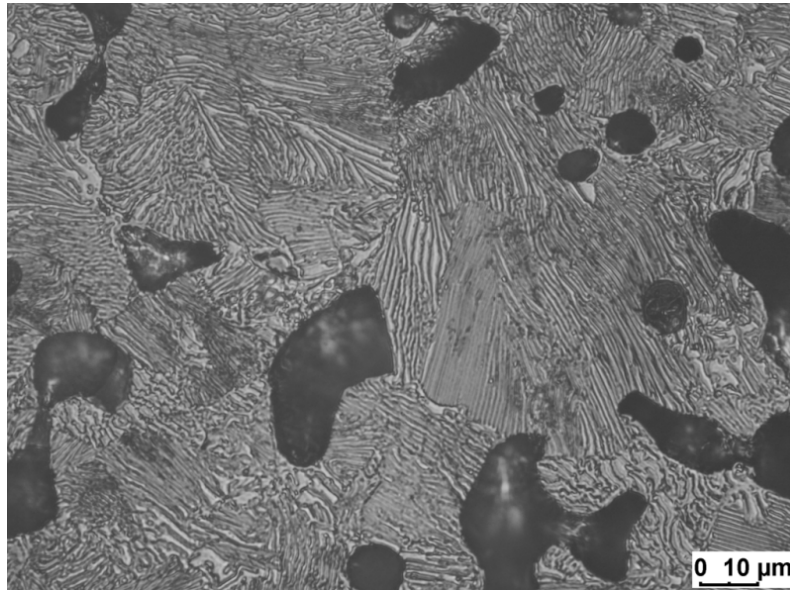
(c) Vakuum

**Bild 6.3:** Lichtmikroskopische Aufnahmen des unter N<sub>2</sub>- und Ar-Atmosphäre sowie unter Vakuum gesinterten Stahls 0312.



**Bild 6.4:** Mittlere Porenfläche und Formfaktor von Poren des bei 1350°C während 2 h gesinterten Stahls 0312 in Abhängigkeit von der Sinteratmosphäre.

Die Mikrosondenuntersuchung des unter  $N_2$  gesinterten Stahls zeigte eine Aufstickung des Werkstoffes. Der Stickstoffgehalt beträgt  $2,9 \pm 1,2$  Ma.-% im gesinterten Zustand gegenüber dem 0,3 Ma.-% im Ausgangszustand. Der Chromgehalt liegt nach dem Sintern bei  $20,7 \pm 4,9$  Ma.-% gegenüber dem Ausgangszustand mit 21,3 Ma.-%. Das stöchiometrische Verhältnis der Elemente entspricht der neu gebildeten  $Cr_2N$ -Phase. Die metallographische Phasenanalyse präsentiert den lamellaren Perlit, bestehend aus dunklen  $Cr_2N$ -Lamellen und heller Ferrit-Phase, der in der Probe relativ gleichmäßig verteilt ist (Bild 6.5).

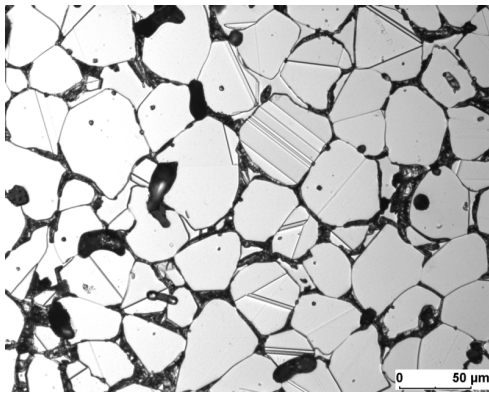


**Bild 6.5:** Lichtmikroskopische Aufnahme des unter  $N_2$ -Atmosphäre gesinterten Stahls 0312 mit Poren (schwarz) und lamellarer  $Cr_2N$ -Phase.

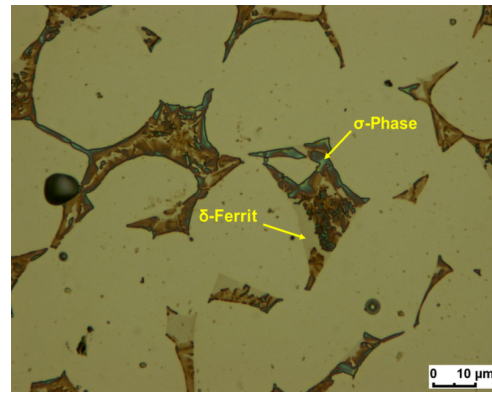
Die Gefügeentwicklung der Stahlcharge 0312 und der MMC5-Proben bei Temperaturen im Intervall von  $1280^\circ C$  bis zu  $1350^\circ C$  während der Dauer von 2 h unter Vakuum sind dem Bild 11.3 im Anhang zu entnehmen. Ein Beispiel des nach dem Sintern bei  $1350^\circ C/2$  h entstandenen Stahlgefüges ist dem Bild 6.6a zu entnehmen. Die charakteristischen Gefügemerkmale des Austenits mit kfz-Gitter sind Zwillinge. Der helle mit Austenitkorngrenzen umrandete Gefügebestandteil ist  $\delta$ -Ferrit. In die  $\delta$ -Ferrit-Inseln sind vermutlich schwarze Ausscheidungen der  $\sigma$ -Phase eingelagert. Die Restporen liegen an den Austenitkorngrenzen bzw. in der Kornmitte.

Als qualitative Analyse der Bestandteile der Stahlmatrix (Bild 6.6a) wurde eine Ätzung nach Groesbeck [116] durchgeführt (Bild 6.6b). Die dunkelbraune Phase entspricht der Sigmaphase ( $\sigma$ -Phase (Fe-Cr) [135]), Ferrit wird leicht getönt und Austenit wird nicht gefärbt. Nach der Ätzung mit V2A-Beize läuft die  $\sigma$ -Phase schwarz an und ist eingelagert in Ferritbereichen zu erkennen. Die mittels Röntgenographie durchgeführte quantitative Phasenanalyse von bei  $1350^\circ C/2$  h gesintertem MMC2.5-Composite hat Anteile von 7%  $\sigma$ -Phase und 4%  $\delta$ -Ferrit ergeben.

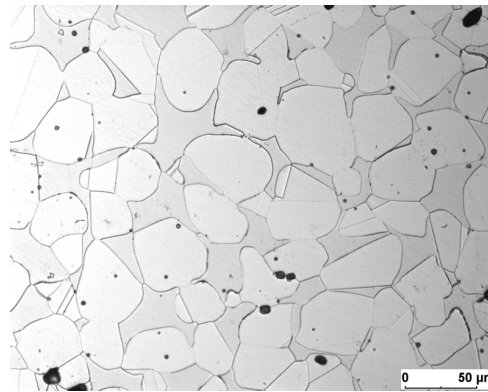
Die zusätzliche Wärmebehandlung bei  $1100^\circ C$  während 30 min führt zum vollständigen Auflösen der in gesintertem Zustand vorhandenen  $\sigma$ -Phase. Abschließendes Abschrecken in Wasser vermindert deren Neubildung. So ist das Stahlgefüge nach der Wärmebehandlung zweiphasig, bestehend aus Austenit und Ferrit (Bild 6.6c).



(a) Nach der Ätzung in V2A-Beize



(b) Nach der Ätzung nach Groesbeck



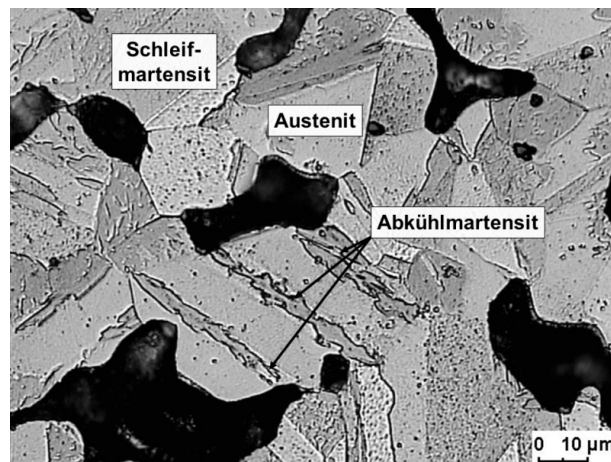
(c) Mit anschließender Wärmebehandlung bei 1100°C auf Luft während 30 min und Abschrecken in Wasser (Ätzung in V2A-Beize)

**Bild 6.6:** Der bei 1350°C während 2 h unter Vakuum gesinterte Stahl 0312.

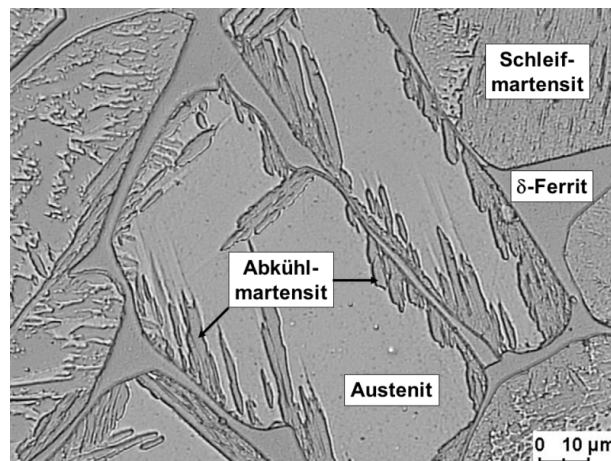
Die metallographische Gefügeanalyse des sowohl unter Argon als auch unter Vakuum gesinterten Stahls bestimmte mittels Linearanalyse die etwa gleiche mittlere Korngröße. Sie liegt zwischen 23,9 µm und 24,4 µm, siehe Bild 11.4 im Anhang.

Für Stähle 0353, 0363 und 0387 ist im ganzen untersuchten Temperaturbereich ein Stahlgefüge typisch, das sowohl aus Austenit, Schleif- und Abkühlmartensit als auch aus Restporen besteht (Bild 6.7). In MMCs mit der Stahlmatrix der Charge 0363 sind noch die Ferritinseln zu sehen (Bild 6.8).

Die Sinteratmosphäre übt einen signifikanten Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Stahlmatrix aus. Die Gegenüberstellung des Sinterns unter Vakuum und unter Argonatmosphäre zeigt, dass unter Vakuum eine Abnahme von Mn um 1%, eine Abnahme von Al um ca. 0,07% und eine drastische Abnahme von C um ca. 0,04% bewirkt (Tabelle 6.3). Nach dem Sintern unter Argon wurde die chemische Zusammensetzung - bis auf eine leichte Abnahme von Si und C - beibehalten.



**Bild 6.7:** Gefüge des bei 1350°C während 2 h unter Vakuum gesinterten Stahls 0353.



**Bild 6.8:** Gefüge des bei 1380°C während 2 h unter Argon gesinterten MMC10 (Charge 0363).

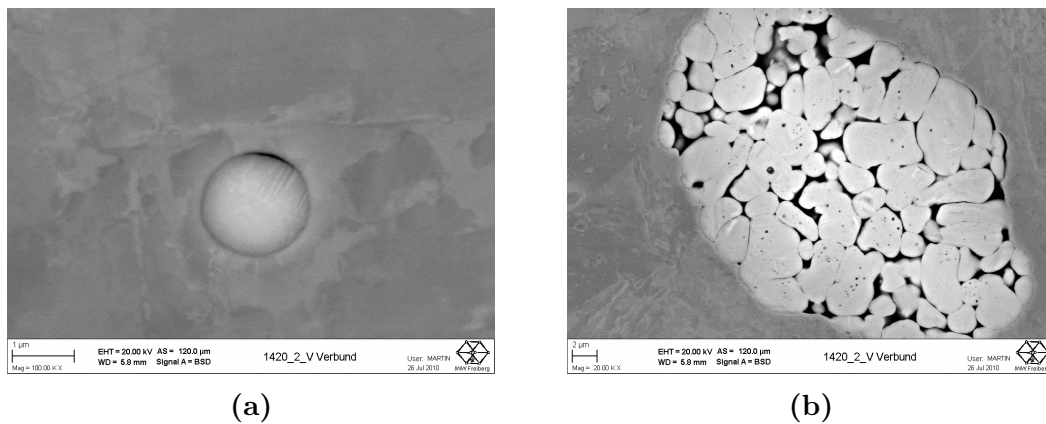
**Tab. 6.3:** Änderung der chemischen Zusammensetzung von Stahl 16-6-6 im Herstellungsprozess [Ma.-%].

	Cr	Mn	Ni	Si	Al	C	N
Ausgangslegierung	15,5	5,79	5,9	0,98	0,096	0,044	0,05
Pulver nach der Gasverdüsung	14,4	5,98	5,5	0,97	0,072	0,046	0,04
Nach dem Sintern unter Vakuum	14,5	4,92	5,8	1,03	0,005	0,005	<0,01
Nach dem Sintern unter Argon	14,8	6,03	5,9	0,76	-	0,025	0,01

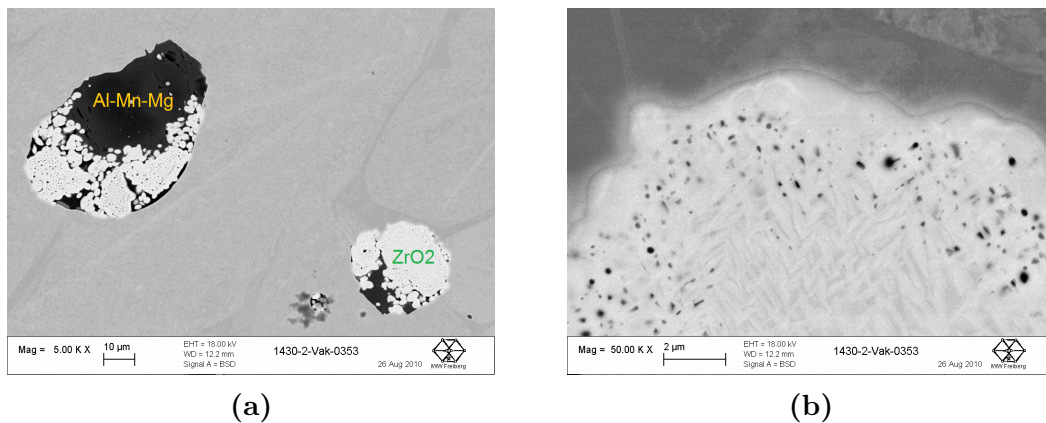
Die REM-Aufnahme zeigt, dass eine gute Anbindung der Keramikpartikel an der Stahlmatrix existiert, während einzelne Partikel in großen Agglomeraten infolge der für Keramik zu niedrigen Sintertemperatur schlecht miteinander angesintert sind (Bild 6.9).

Das Sintern bei 1420°C und 1430°C führt zur Bildung von Al-Mn-Mg-reichen Gebieten (Bild 6.10a). Diese angereicherten Gebiete sind für die Verbundwerkstoffe mit Stahlmatrix der Chargen 0353 und 0363 typisch. Ein ZrO<sub>2</sub>-Partikel zeigt sich durch eine linsenförmige Struktur, die einer tetragonalen Phase entspricht (Bild 6.10b).





**Bild 6.9:** MMC2.5, gesintert bei 1420°C während 2 h unter Vakuum (Charge 0353).



**Bild 6.10:** MMC5, gesintert bei 1430°C während 2 h unter Vakuum (Charge 0353 mit Mg-PSZ grob).

### 6.1.3 Sinterzeit und -temperatur

#### Optimale relative Sintertemperatur

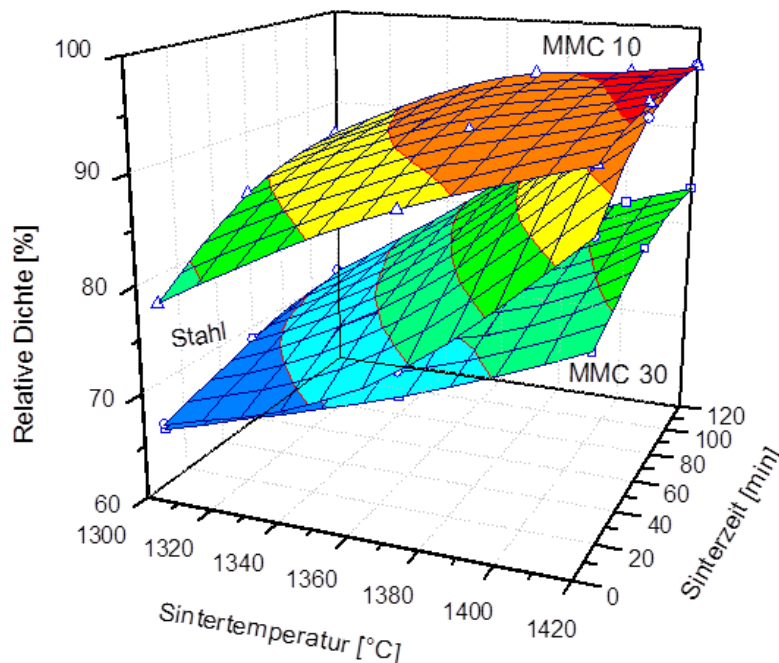
Die mit Hilfe des Programms FactSage® berechneten Schmelzintervalle der Stähle sind der Tabelle 6.4 zu entnehmen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass eine geringfügige Änderung der chemischen Zusammensetzung, wie z. B. des C-, Cr-, Mn- oder Ni-Gehalts, die Solidus- und Liquidustemperatur der Stähle beeinflusst. Die experimentell ermittelten Sintertemperaturen beim konventionellen Sintern liegen nicht signifikant niedriger als die Solidustemperaturen. Damit ist eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen Vorhersagen und den experimentellen Fakten gegeben.

Die relative Sintertemperatur  $T_{rel}$  wurde als Verhältnis der  $T_{sint}$  und berechneten  $T_{liq}$  definiert. Die  $T_{rel}^{opt}$  wurde auf die experimentell ermittelte  $T_{sint}^{opt}$  bezogen. Dabei wurde die optimale Sintertemperatur hinsichtlich maximaler Dichte in Kombination mit hoher Festigkeit und Dehnung ausgewählt. Für die untersuchten Stahlchargen 0312, 0353, 0363 und 0387 lag die optimale relative Temperatur  $T_{rel}^{opt}$  im Bereich von 0,95 bis 0,98 (Tabelle 6.4).

Die Ergebnisse zeigen erwartungsgemäß eine zunehmende relative Dichte für alle Werkstoffe mit steigender Sintertemperatur und -zeit (Bild 6.11).

**Tab. 6.4:** Mit FactSage® berechnete Schmelzintervalle und experimentell ermittelte optimale Sintertemperatur von Stahltyp 1.4301 und hoch Mn-haltige Stähle.

Stahltyp	Stahlsorte	Temperatur [°C]			
		$T_{sol}$	$T_{liq}$	$T_{sint}^{opt}$	$T_{rel}^{opt}$
1.4301	0312	1361	1385	1350	0,97
	0353	1426	1449	1420	0,98
	0363	1394	1445	1390	0,96
	0387	1405	1446	1380	0,95
Hoch Mn-haltige Stähle	16-6-6	1368	1428	-	-
	16-7-6	1356	1421	-	-

**Bild 6.11:** Gegenüberstellung der relativen Dichte von unter Vakuum gesintertem Stahl, MMC10 und MMC30 in Abhängigkeit von der Sinterzeit und -temperatur (Charge 0353 mit Mg-PSZ grob).

Dabei bewirkt die Temperaturerhöhung von 1300°C bis auf 1420°C ( $T_{rel}$  von 0,90 bis 0,98) einen raschen Dichteanstieg des Stahls 0353. Die Sinterzeitverlängerung von 10 min bis 2 h je nach der Sintertemperatur bewirkt einen Dichteanstieg bis um ca. 10%. Nach der zweistündigen Haltedauer bei der Sintertemperatur ist die größere Dichte für alle MMCs gegenüber der Sinterzeit von 10 min erreicht worden.

Die Sinterergebnisse wie theoretische Dichte, offene Porosität und relative Dichte des Stahls 0363 sind über die Sintertemperatur für eine Sinterzeit von 2 h auf dem Bild 11.5 im Anhang dargestellt. Die maximale Dichte von 96,5% mit 0,4%  $P_{op}$  wurde nach dem Sintern bei 1390°C ( $T_{rel}^{opt}$  von 0,96) erreicht. Die Temperaturerhöhung bis zu 1410°C führt zur Abnahme des Dichtewertes um ca. 1%.

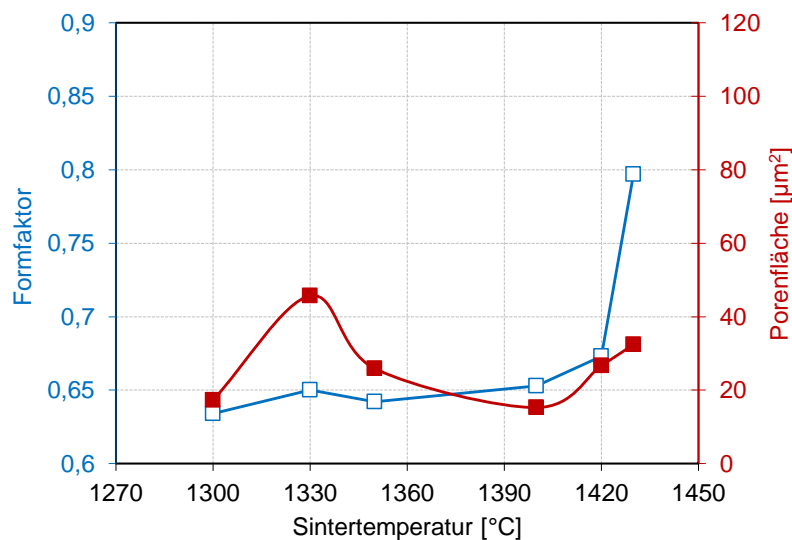
Die relative Temperatur  $T_{rel}^{opt}$  für den Stahl 0312 lag nach dem Sintern in Ar-Atmosphäre bei 0,97 aus dem untersuchten Bereich der  $T_{rel}$  von 0,85 bis 1,01. Bei  $T_{rel}^{opt}$  wurde eine

relative Dichte von 96,1% (Anhang, Bild 11.6) erhalten. Eine Verlängerung der Sinterzeit über 2 h bringt keine weitere Dichtezunahme.

## Porenmorphologie

Die lichtmikroskopische Bildanalyse der Porenmorphologie in Abhängigkeit von der Sintertemperatur im Stahlgefüge 0353 ist den Bildern (Anhang, Bild 11.7, Bild 11.8) zu entnehmen. Der Temperaturanstieg führt zur Änderung der Porengröße, so sind bei 1420°C mehr kleinere Poren (unter 1  $\mu\text{m}^2$ ), ca. 70%, im Gegensatz zu dem bei tieferen Temperaturen gesinterten Stahl, vorhanden (Anhang, Bild 11.7). Bis zu einer Sintertemperatur von 1400°C liegen ca. 50% der gesamten Poren mit dem Formfaktor von bis zu 0,7 vor (Anhang, Bild 11.8). Bei der Sintertemperatur von 1420°C nimmt dieser Anteil um ca. 10% ab, so dass ca. 60% der Poren einen Formfaktor von 0,7 bis 1 aufweisen.

Das Bild 6.12 stellt die Abhängigkeit der mittleren Porenfläche und des mittleren Porenformfaktors im gesinterten Stahl - abhängig von der Sintertemperatur - dar. Die Zunahme der Sintertemperatur bewirkt das Wachstum des Formfaktors. Die Porenfläche weist ein Maximum bei der Temperatur von 1330°C auf und steigt dann ab 1400°C wieder langsam an. Das Sintern bei der Temperatur von 1420°C weist die Kombination des hohen mittleren Formfaktors von ca. 0,67 und der mittleren Porenfläche von ca. 32,5  $\mu\text{m}^2$  auf. Nach dem Sintern bei 1430°C weist das gesinterte Gefüge mit steigendem Formfaktor eine weitere Zunahme der Porengröße auf.



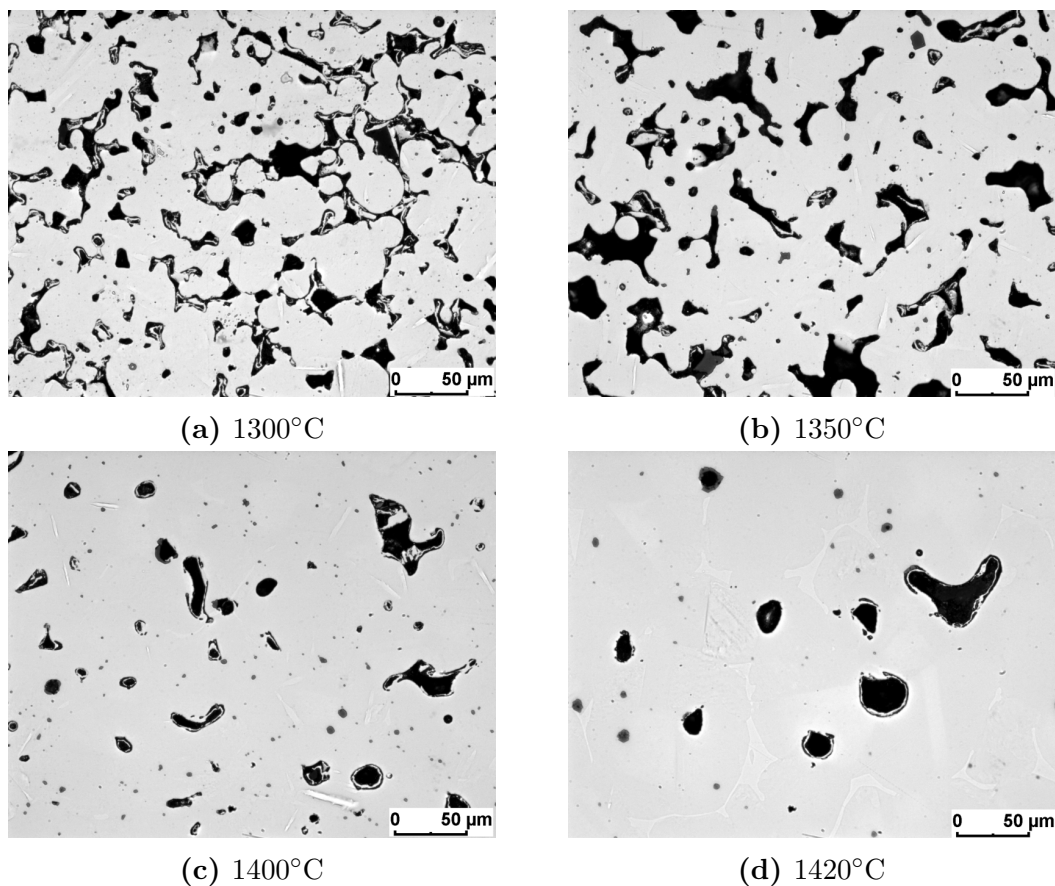
**Bild 6.12:** Mittlere Porenfläche und -formfaktor in Abhängigkeit von der Sintertemperatur in unter Vakuum während 2 h gesintertem Stahl 0353.

Bis zu einer Sintertemperatur von 1400°C liegen die Poren an den Korngrenzen, während bei 1420°C gesintertem Stahl die ersten intrakristallinen Poren beobachtet worden sind. Dabei soll die intrakristalline Porosität möglichst vermieden werden, da die Aktivierungsenergie für die Volumendiffusion wesentlich höher ist als die der Korngrenzendiffusion [71]. Die durch Korngrenzen miteinander verbundenen Poren (auch geschlossene) können über



Leerstellendiffusion verkleinert werden, was bei intrakristallinen Poren nicht der Fall ist, da der Diffusionsweg über das Volumen der Kristalle erfolgen muss.

Die Entwicklung der Porenstruktur des Stahls 0353 wird durch die Sintertemperatur wesentlich beeinflusst. Bei einer Temperatur von 1300°C beginnen die Prozesse der Partikelumordnung und der Kontaktbrückenbildung abzulaufen (Bild 6.13a). Eine Erhöhung der Temperatur um 30°C führt zum Wachstum dieser Brücken und zur damit verbundenen Porositätsreduktion. Bei Temperaturen von 1350°C und 1370°C befindet sich der Stahl im Zwischenstadium des Sinterns, wobei sich kleine Poren mit großen aufgrund des Bestrebens der Reduzierung der Oberflächenenergie vereinigen, wodurch die Porosität stark abnimmt (Bild 6.13b). Das Endstadium des Sinterprozesses ist durch Morphologieänderungen gekennzeichnet (Bilder 6.13c, 6.13d). Es handelt sich hierbei um Porenumbildung und Kornwachstum. Schließlich liegen nur noch geschlossene, voneinander isolierte Poren vor. Der bei 1430°C durchgeführte Sinterversuch zeigte einen beginnenden Formverlust der Probe, d. h., es war damit gegenüber einer weiteren Temperaturerhöhung die Grenze markiert.



**Bild 6.13:** Entwicklung der Porenstruktur im Stahl 0353 mit der Temperatur nach dem Sintern unter Vakuum während der Dauer von 2 h.

Für den Stahl 0363 gilt die Tendenz zur Steigerung der Porenfläche und des Porenformfaktors, wobei im Temperaturintervall von 1390°C bis 1400°C eine auffällige Änderung der Porenfläche stattfindet (Anhang, Bild 11.9). Ein günstiges Gefüge zur Erzielung vorteilhafter mechanischer Eigenschaften soll hinsichtlich der Poren einen möglichst hohen Formfaktor in Kombination mit einer möglichst niedrigen Porenfläche aufweisen. Eine sol-

che Kombination dieser günstigen Eigenschaften ist bei der Sintertemperatur von 1390°C erreicht worden; hier lagen eine Porenfläche von 47  $\mu\text{m}^2$  und ein Formfaktor von 0,77 vor.

Das Bild 11.10 im Anhang stellt die Gefügeentwicklung des während 2 h unter Argon gesinterten Stahls 0363 und MMC10, abhängig von der Sintertemperatur, dar. Bis zu einer Temperatur von 1390°C finden die zunehmende Eliminierung der Gesamtporosität und das Wachstum des Ferrit-Anteils, der ein Netz um die Austenitkörner herum bildet, statt. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur auf 1400°C bzw. auf 1410°C führt zur weiteren Zunahme des Ferrit-Anteils und zur Porenvergrößerung. In den Poren sind die Anreicherungen von Mn und Al mittels EDX-Analyse bestimmt worden. Die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel bilden Agglomerate und sind vorwiegend an Poren angelagert.

Bei 1360°C liegen in der Stahlmatrix sowohl interkristalline als auch intrakristalline Poren vor. Die zunehmende Sintertemperatur führt zum Anstieg der intrakristallinen Poren durch den Abriss der interkristallinen Poren von der Korngrenze.

## 6.2 Werkstoffabhängige Einflussgrößen

### 6.2.1 Anteil an $\text{ZrO}_2$

Die Sinterversuche an Werkstoffen mit der Stahlmatrix 0353 bei variiertem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt von 0% bis 30% haben gezeigt, dass die Dichte von MMC2.5 mit geringer Abweichung von bis zu 2% auf einem Niveau mit undotiertem Stahl liegt und MMC5 dem MMC10 ähnlichen Dichteverlauf, abhängig von Temperatur und Zeit, aufweist. Deswegen sind dem Bild 6.11 die Dichteverläufe des Stahls, des MMC10 und MMC30 über die Sintertemperatur und -zeit zu entnehmen.

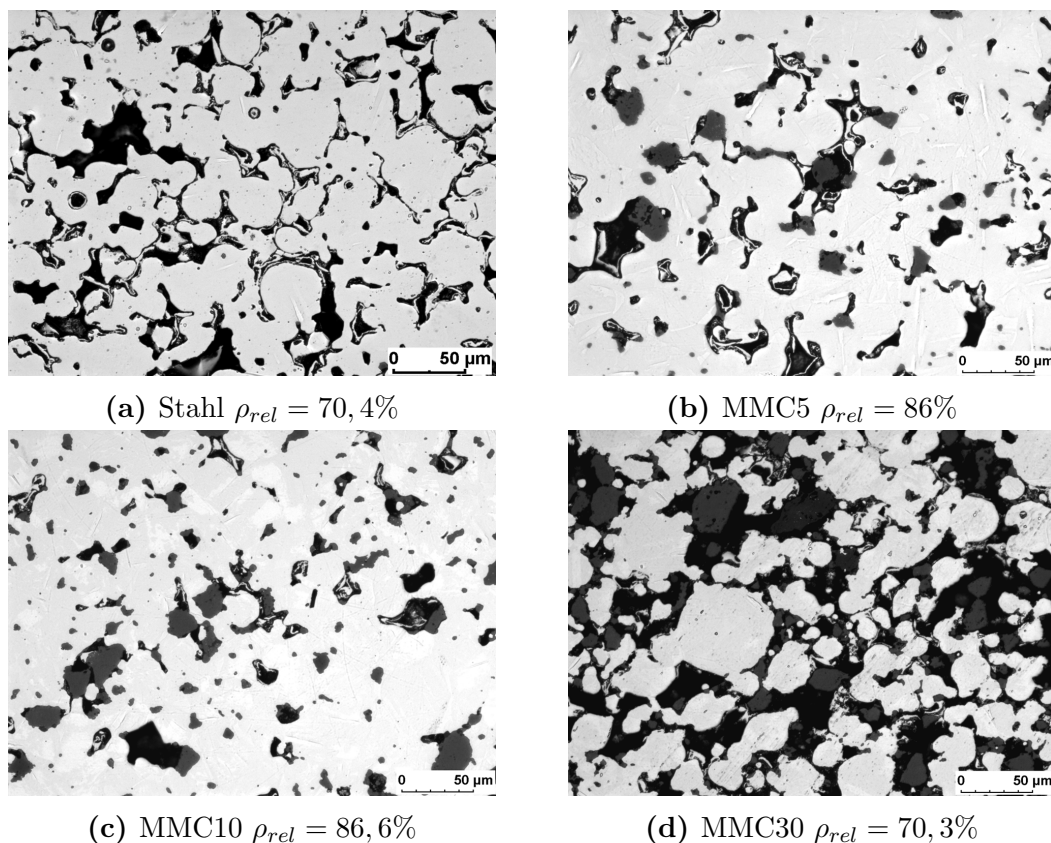
Das MMC30 wies die niedrigsten Dichtewerte im ganzen untersuchten Zeit- und Temperaturbereich auf. Nach dem Sintern bei 1300°C liegen die Dichtewerte von MMC30 unabhängig von der Sinterzeit nahezu bei den Werten von Stahl und von MMC2.5. Die weitere Temperaturzunahme vergrößert diese Differenz bis zu ca. 13%. Die maximal erzielte Dichte von MMC30 liegt bei ca. 84% nach dem Sintern bei  $T_{sint}^{opt}$  (Temperatur von 1420°C) während der Versuchsdauer von 2 h.

Die Verdichtung des Stahls beträgt im untersuchten Temperatur- und Zeitbereich ca. 30% der relativen Dichte, währenddessen die von Verbundwerkstoffen maximal bei 20% liegt. Die höchste relative Dichte wurde gegenüber den anderen Werkstoffen im gesamten untersuchten Temperatur- und Zeitbereich für MMC5 und MMC10 ermittelt.

Die maximale Dichte von ca. 96% wurde für die Werkstoffe mit bis zu 10%  $\text{ZrO}_2$  bei  $T_{sint}^{opt}$  nach unterschiedlichen Sinterzeiten bis zu 2 h abhängig von dem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt beobachtet. Darüber hinaus wurden die optimalen Sinterbedingungen - die Temperatur von 1420°C und Sinterzeiten von 1 h bis 2 h - aus der Sicht der relativen Dichte für die Verbundwerkstoffe mit bis zu 10%  $\text{ZrO}_2$  festgelegt.

Die Compositewerkstoffe MMC5 und MMC10 weisen maximales radiales Schwinden von ca. 24% nach dem Sintern bei  $T_{sint}^{opt}$  während der Dauer von 2 h gegenüber der von ca. 18% für den undotierten Stahl auf.

Das Bild 6.14 stellt die Gefügeentwicklung der bei  $T_{rel}$  von 0,90 während 2 h gesinterten Werkstoffe, abhängig vom  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt, dar. Die Zunahme des  $\text{ZrO}_2$ -Gehaltes bis zu 10% bewirkt eine Zunahme der Dichte und von damit verbundenen Gefügeänderungen der MMC. Die Keramikpartikel sind in Hohlräumen zwischen den Stahlpartikeln eingelagert,



**Bild 6.14:** Gefügeentwicklung von verschiedenen bei 1300°C während 2 h unter Vakuum gesinterten Werkstoffen (Charge 0353).

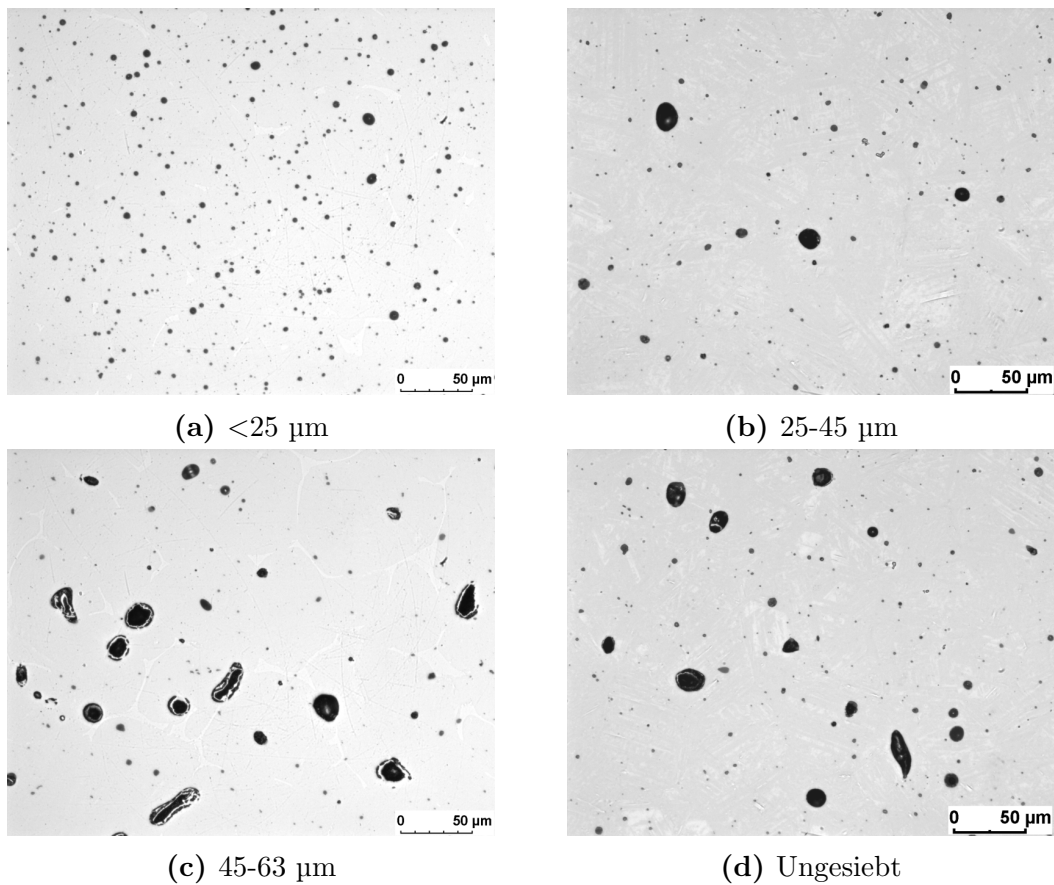
was u. a. die Abnahme der Porosität verursacht. Eine weitere Erhöhung des  $\text{ZrO}_2$ -Gehaltes bis zu 30% führt zu einer Anordnung der Keramikteilchen außerhalb der Hohlräume an den Grenzen der Stahlpartikel, was sich auf den Verdichtungsprozess und damit auf die Dichte ungünstig auswirkt.

### 6.2.2 Partikelgröße von Stahl

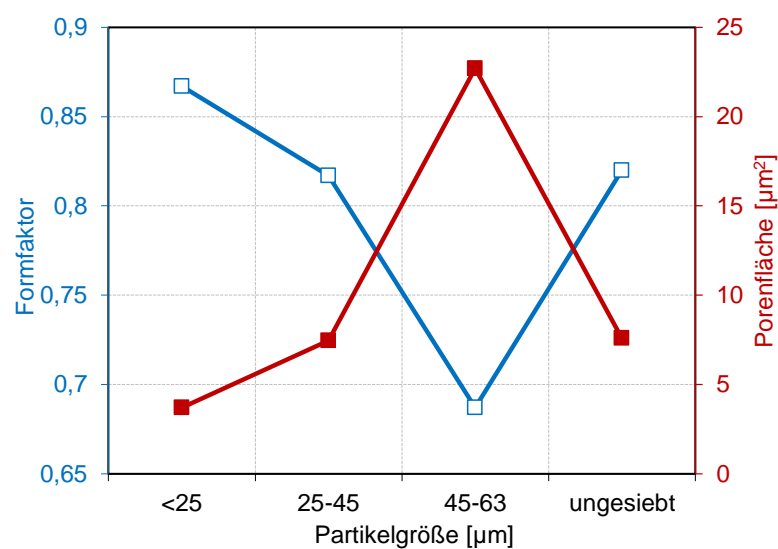
Zur Realisierung verschiedener Partikelgrößenverteilungen für das Stahlpulver 16-7-6 wurde es gesiebt und auf Bereiche  $<25\text{ }\mu\text{m}$ , auf  $25\text{ }\mu\text{m}$  bis  $45\text{ }\mu\text{m}$  sowie auf  $45\text{ }\mu\text{m}$  bis  $63\text{ }\mu\text{m}$  eingestellt und dem ungesiebten Zustand gegenüber gestellt. Die erhaltenen Pulverfraktionen wurden daraufhin kaltgepresst und abschließend bei  $1350^\circ\text{C}$  während 2 h unter Vakuum gesintert. Erwartungsgemäß haben die Ergebnisse eine Zunahme der Dichte mit abnehmender Partikelgrößenverteilung gezeigt (Bild 6.15).

Die Porenfläche von gesintertem Stahl nimmt mit steigender Partikelgröße zu und der Porenformfaktor steigt (Bild 6.16). Dabei weist das ungesiebte Stahlpulver eine Porenfläche und einen Porenformfaktor nahe dem des gesiebten  $25\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$  Pulvers auf, während das  $45\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$  Pulver eine höhere Porenfläche und einen kleineren Formfaktor zeigt.

Die Makrohärte nimmt bei Stahl, abhängig von steigender Partikelgröße, im Rahmen der Standardabweichung nicht signifikant ab und liegt im Bereich von 193 bis 199 HV10; im Vergleich dazu ist der Dichteunterschied relativ groß (Tabelle 6.5).



**Bild 6.15:** Gefügeentwicklung des bei 1350°C während 2 h in Vakuum gesinterten Stahls 16-7-6 in Abhängigkeit von der Partikelgröße.



**Bild 6.16:** Mittlere Porenfläche und mittlerer Formfaktor von Poren in Abhängigkeit von der Partikelgröße des Stahls 16-7-6, gesintert unter Vakuum bei 1350°C während 2 h.

**Tab. 6.5:** HV10 in Abhängigkeit von Partikelgrößenverteilung und Dichte des bei 1350°C während 2 h unter Vakuum gesinterten Stahls 16-7-6.

Partikelgröße	$\rho_{rel}$ [%]	HV10
<25 $\mu\text{m}$	97,0	199,4 $\pm$ 4,0
25-45 $\mu\text{m}$	96,8	195,1 $\pm$ 4,1
45-63 $\mu\text{m}$	89,0	192,7 $\pm$ 5,6
ungesiebt	96,3	194,9 $\pm$ 3,8

### 6.2.3 Partikelgröße und chemische Zusammensetzung von $\text{ZrO}_2$ -Keramik

In der Tabelle 6.6 ist die relative Dichte der beiden gesinterten Stähle 0353 und 16-7-6 (ungesiebt) sowie der gesinterten Verbundwerkstoffen auf deren Basis in Abhängigkeit von der Keramiksorte und der entsprechenden Keramikpartikelgröße dargestellt. Die Dichte von reinem Stahl 16-7-6 ist ca. 13% höher als die des Stahls 0353. Eine Zugabe der Keramik in Stahl 16-7-6 bewirkt eine leichte Abnahme der relativen Dichte um ca. 2% - unabhängig von der Keramiksorte. Der mit Y-PSZ verstärkte Stahl 0353 weist eine höhere Dichte gegenüber den mit Mg-PSZ dotierten Verbundwerkstoffen sowie dem reinen Stahl 0353 auf.

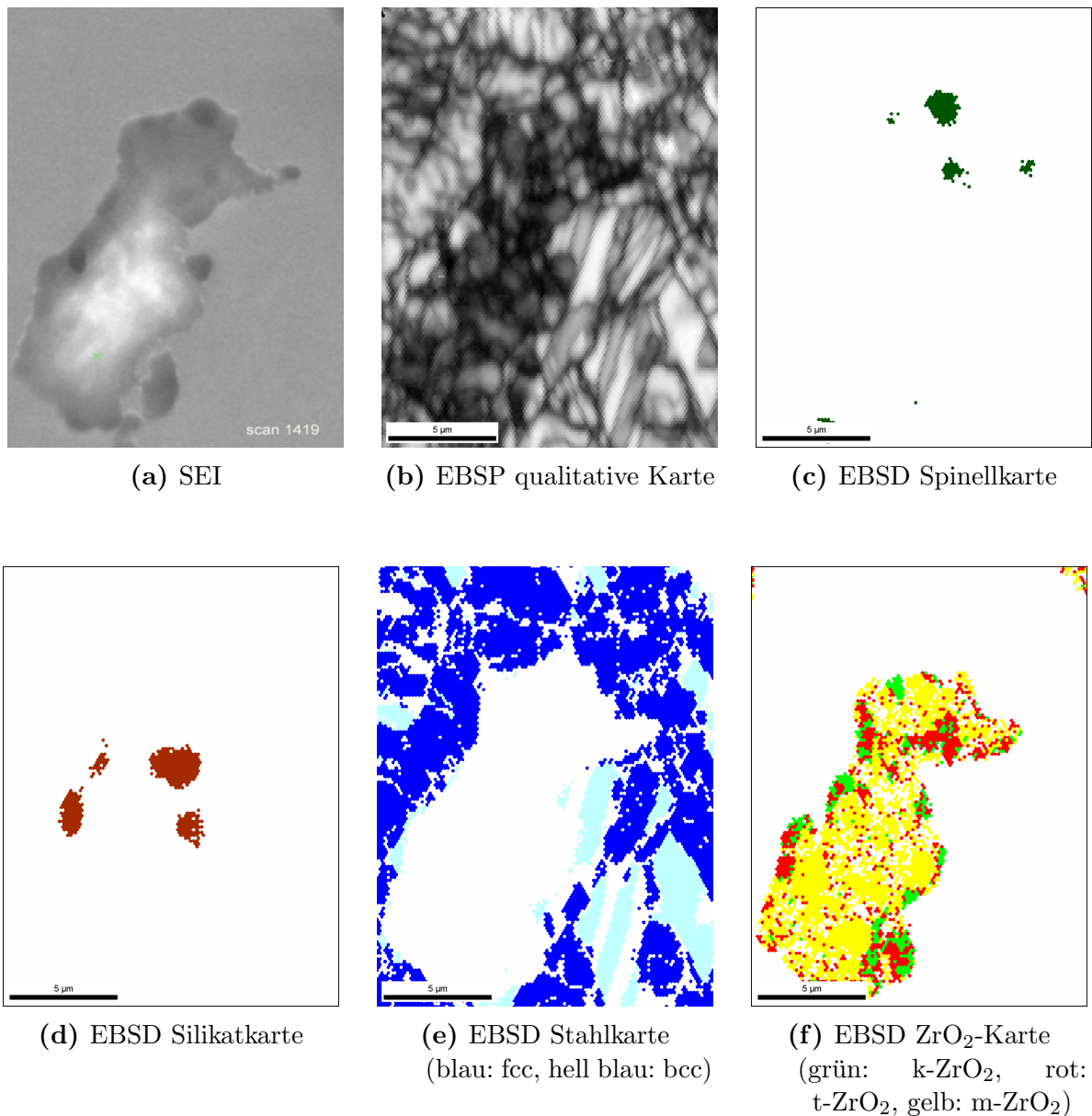
**Tab. 6.6:** Relative Dichte von bei 1350°C während 2 h unter Vakuum gesinterten Stählen (0353 und 16-7-6) sowie MMC10 auf ihr Basis mit Zugabe von Mg-PSZ grob, Mg-PSZ fein und Y-PSZ.

		Relative Dichte [%]	
		Stahl 0353	Stahl 16-7-6
Stahl		83,6	96,8
MMC10 mit	Mg-PSZ fein	80,5	94,5
	Mg-PSZ grob	78,6	93,5
	Y-PSZ	85,5	93,7

## 6.3 Phasenzusammensetzung von $\text{ZrO}_2$

In dem vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Phasenzusammensetzung des  $\text{ZrO}_2$  aus der Arbeit von H. Berek [9] zusammengestellt. Das Bild 6.17 stellt eine typische Phasenanalyse von Keramikagglomerat in der Stahlmatrix dar. Die EDX-Analyse ließ sich in folgende Phasen trennen: unterschiedliche Modifikationen von  $\text{ZrO}_2$ , krz- und kfz-Phase der Stahlmatrix, Spinell  $(\text{MgMn})\text{Al}_2\text{O}_4$  und Mg-Mn-Silicate  $(\text{Mg}_{0,38}\text{Mn}_{0,62}\text{SiO}_3)$ . Die EDX-Analyse lässt die Abtrennung der unterschiedlichen Modifikationen von  $\text{ZrO}_2$  ohne Phasenüberlappungen zu. Die Phasenkarte zeigt kubische, tetragonale und monokline Phasen von  $\text{ZrO}_2$ .

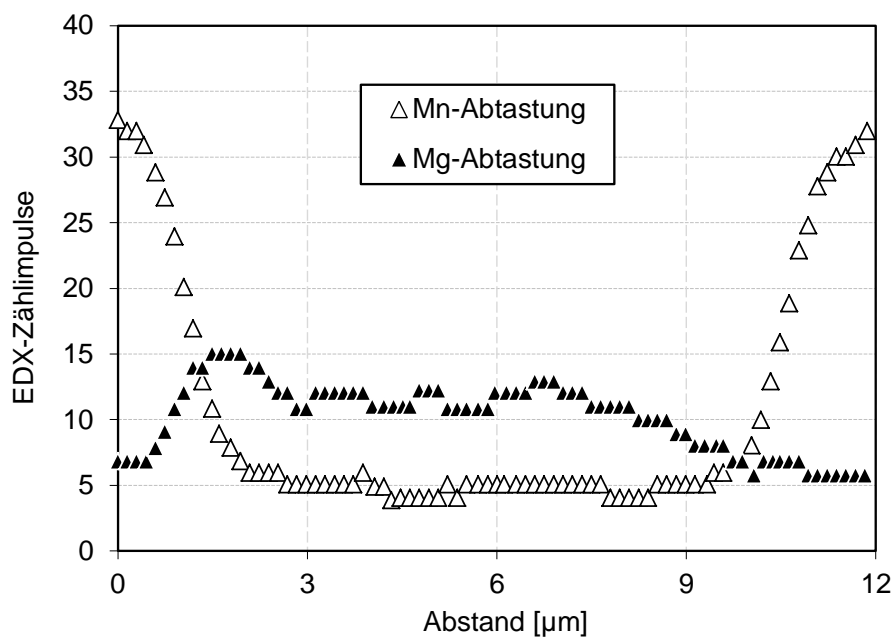
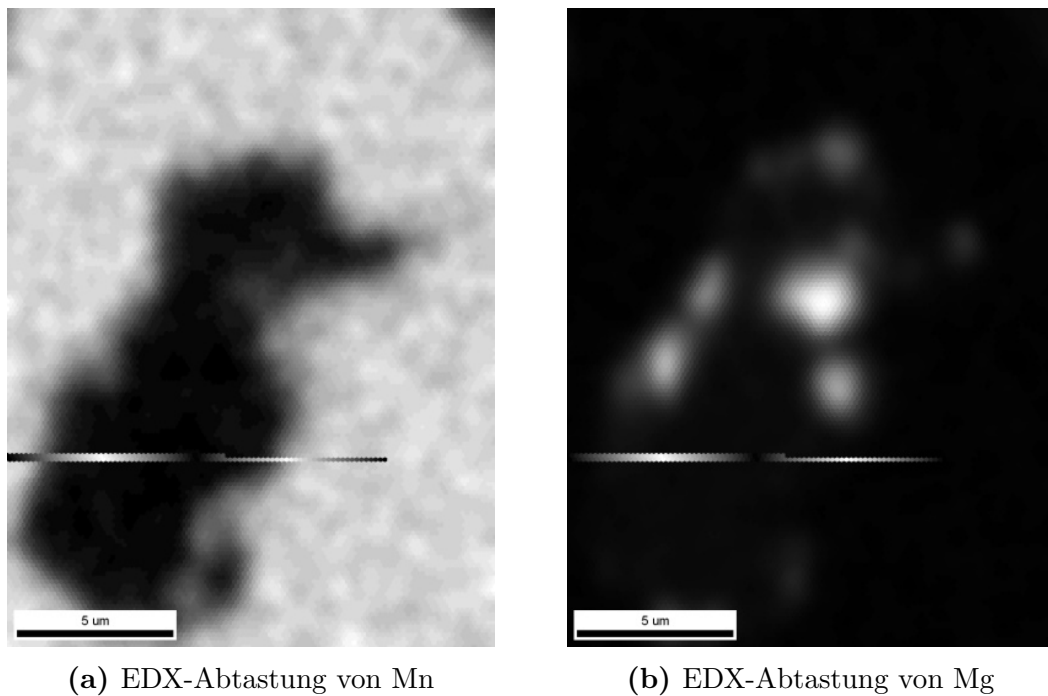
Dem Bild 6.17f ist zu entnehmen, dass die kubischen und tetragonalen Körner nahe zur Grenze zwischen Zirkoniumdioxid und Stahl liegen. Der Grund dafür ist darin zu sehen, dass Mn zur Keramik und Mg zur Stahlmatrix diffundiert. Einerseits führt die Diffusion von Mg zur  $\text{ZrO}_2$ -Grenze und führt zur Destabilisierung im Inneren des Keramikpartikels.



**Bild 6.17:** MMC5 (Mg-PSZ fein, Stahl 16-6-6), Sintern unter Vakuum bei 1350°C. Querschnitt eines typischen ZrO<sub>2</sub>-Agglomerates [9].

Andererseits diffundiert Mn aus der Stahlmatrix zum ZrO<sub>2</sub>-Partikel und stabilisiert es. Darüber hinaus wandeln sich die ZrO<sub>2</sub>-Partikel fast komplett in eine monokline Struktur mit einigem restlichen t-ZrO<sub>2</sub> um. Allerdings besteht die Grenze des ZrO<sub>2</sub>-Partikels aus kubischer und tetragonaler Phase.

Die Abtastung der Sinterprobe hat die Konzentrationsprofile für Mg und Mn ergeben (Bild 6.18). Die Abtastung wurde aus einigem Abstand zum ZrO<sub>2</sub>-Partikel begonnen, um den Mg-Gehalt zu analysieren. Dieses Konzentrationsprofil ist Ergebnis der Diffusionsprozesse. Auf dem Bild 6.18 wird das Ergebnis dieser Diffusionsprozesse gezeigt, die zu einer Verarmung der ZrO<sub>2</sub>-Partikel an Mg und der Stahlmatrix an Mn führen.

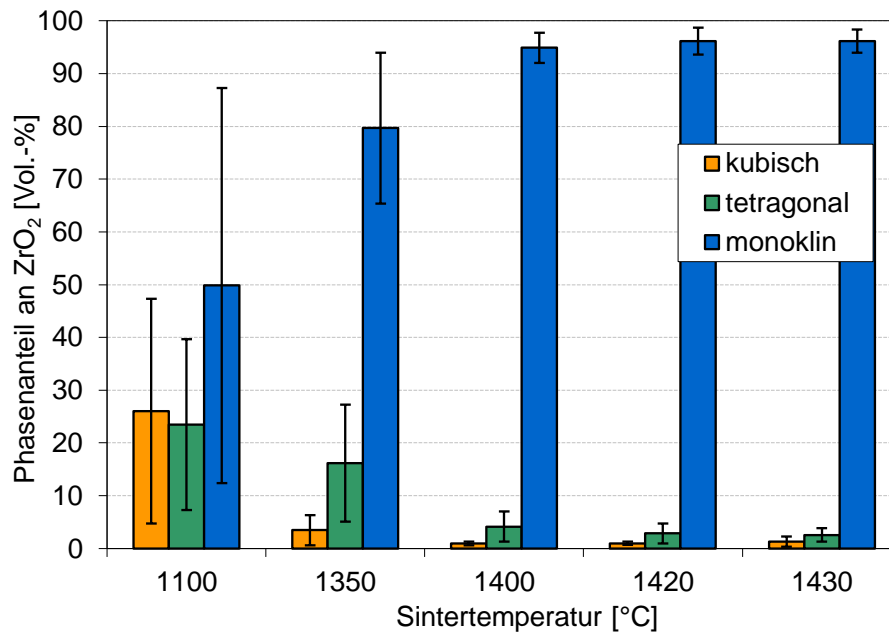


(c) EDX-Abtastung von Mg und Mn

**Bild 6.18:** MMC5 auf Basis des Stahls 16-6-6 mit Zugabe von Mg-PSZ fein, gesintert unter Vakuum bei  $1350^\circ\text{C}$ . Querschnitt eines typischen  $\text{ZrO}_2$ -Agglomerates [9].

Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Zusammensetzung von  $\text{ZrO}_2$  ist dem Bild 6.19 zu entnehmen. Die große Streuung der Daten wird von der Inhomogenität des Ausgangsmaterials, von der Gitterdeformation in den Umwandlungszonen sowie von den Unterschieden in der Phasenverteilung der Keramikpartikel hervorgerufen. Die Zunahme der

Sintertemperatur führt zu einem höheren Anteil an m-ZrO<sub>2</sub>.



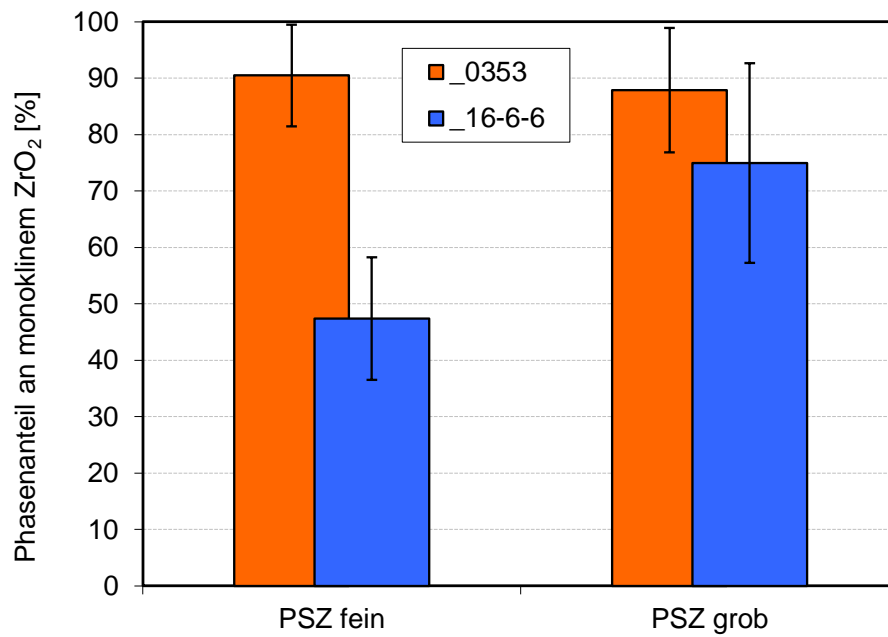
**Bild 6.19:** Einfluss der Sintertemperatur auf die Phasenzusammensetzung von ZrO<sub>2</sub> in unter Vakuum gesintertem MMC5 auf der Basis des Stahls 0353 mit Mg-PSZ grob.

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Stahls auf den monoklinen Anteil des ZrO<sub>2</sub> ist im Bild 6.20 dargestellt. Der Hauptunterschied in der chemischen Zusammensetzung der Stähle besteht im Mn-Gehalt. Die Pulver Mg-PSZ fein und Mg-PSZ grob unterscheiden sich in der Partikelgröße sowie wesentlich im Anteil an Si- und Al-Verunreinigungen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass ein höherer Mn-Gehalt im Stahl zu einem kleineren Anteil an monoklinem ZrO<sub>2</sub> beiträgt. Das MMC5 auf Stahlbasis 16-6-6 zeigt mit Mg-PSZ fein einen niedrigeren m-Phasenanteil im Gegensatz zu dem mit Mg-PSZ grob. MMC5 mit der Stahlmatrix 0353 weist keinen signifikanten Unterschied zwischen beiden Keramikarten auf.

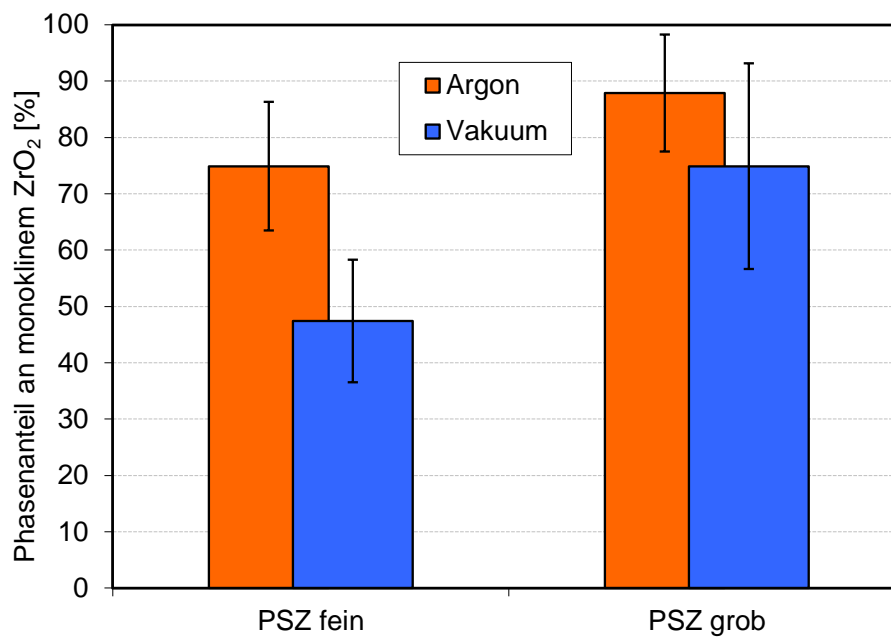
Das Bild 6.21 stellt die Abhängigkeit des m-ZrO<sub>2</sub>-Gehalts von der Sinteratmosphäre in MMC5 auf Basis des Stahls 16-6-6 dar. Das Sintern unter Vakuum führt zu niedrigerem monoklinen Anteil des ZrO<sub>2</sub> als das unter Argonatmosphäre, unabhängig von der Keramikart.

Der Einfluss der Stabilisatorart - Mg-PSZ oder Y-PSZ - auf den monoklinen ZrO<sub>2</sub>-Anteil in MMC10 auf Basis des Stahls 0353 ist dem Bild 6.22 zu entnehmen. Während das MMC10 mit Y-PSZ nach dem Sintern ca. 2% der monoklinen Phase in 50% der Keramikpartikel aufweist, bestehen die Mg-PSZ-Partikel aus ca. 90% des m-ZrO<sub>2</sub>. Die dargestellte Summenhäufigkeit zeigt, dass nur ca. 15% der untersuchten ZrO<sub>2</sub>-Agglomerate nur ca. 56% der monoklinen Phase haben und eine gezielte Umwandlung bei der Anwendung aufweisen können.

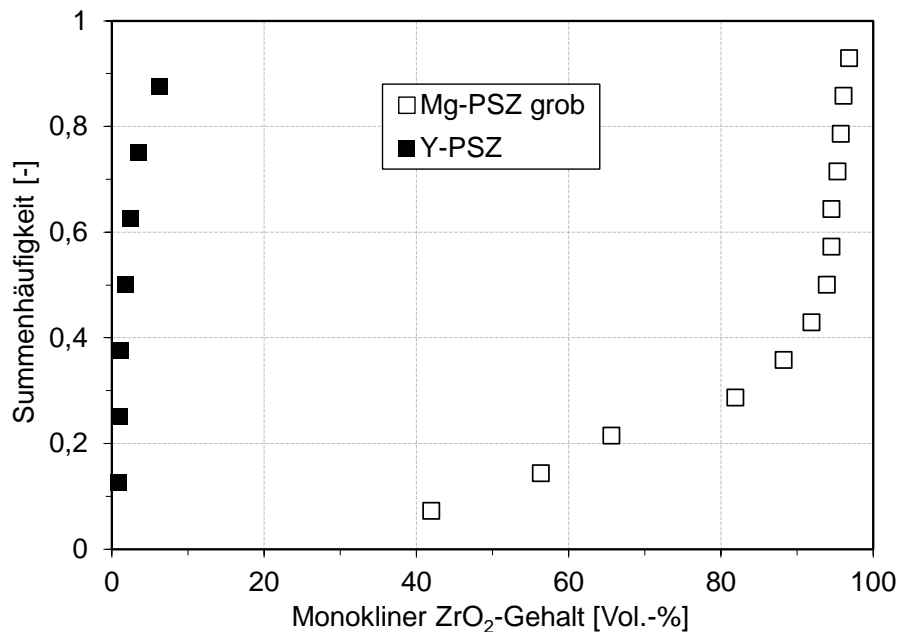




**Bild 6.20:** Einfluss des Stahltyps auf m- $\text{ZrO}_2$  in bei  $1350^\circ\text{C}$  unter Vakuum gesinterten MMC5 mit Mg-PSZ.



**Bild 6.21:** Einfluss der Sinteratmosphäre auf m- $\text{ZrO}_2$  in bei  $1350^\circ\text{C}$  gesinterten MMC5 auf Basis des Stahls 16-6-6 mit Mg-PSZ.



**Bild 6.22:** Einfluss der Stabilisatorart auf m-ZrO<sub>2</sub> in bei 1350°C unter Argon während 2 h gesinterten MMC10 mit Stahlmatrix 0353.

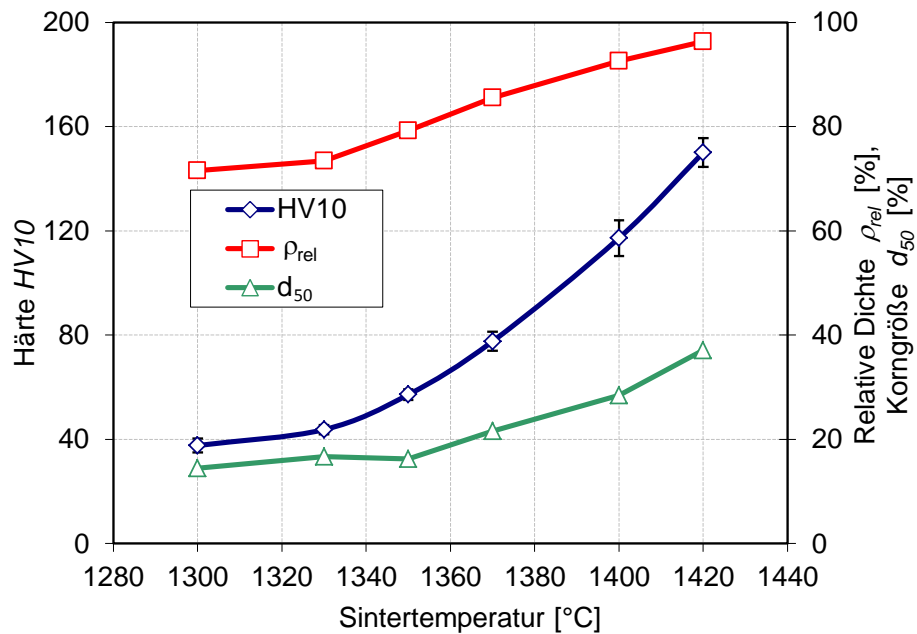
## 6.4 Mechanische Eigenschaften

### 6.4.1 Verfahrensabhängigkeit

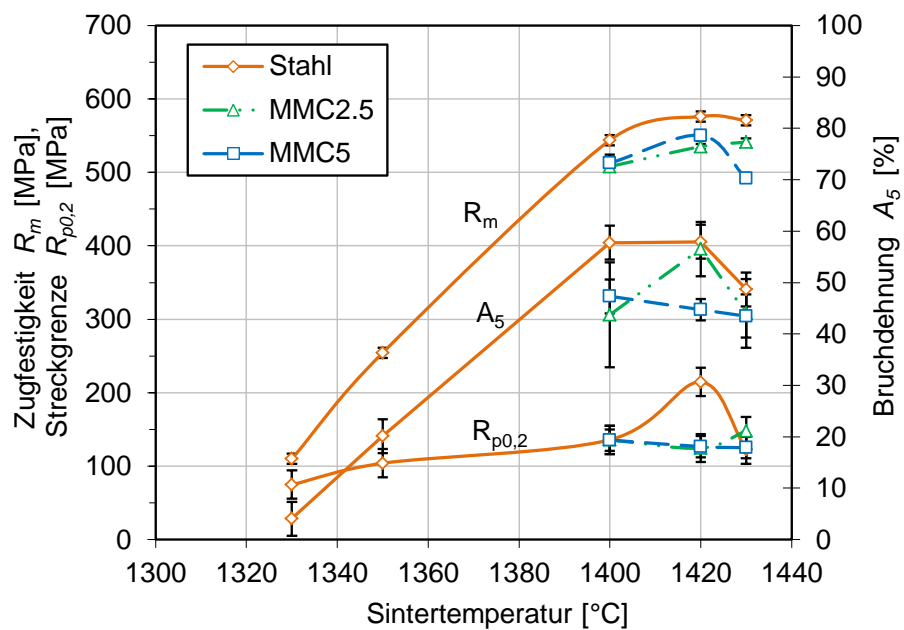
Die steigende Sintertemperatur bewirkt einerseits eine Dichtezunahme von ca. 25% und andererseits ein ca. 2,6-faches Austenitkornwachstum des Stahls 0353 (Bild 6.23), wobei das Kornwachstum ab einer Sintertemperatur von 1350°C auftritt. Im untersuchten Temperaturbereich steigt die Härte ca. 4-fach an und erreicht bei maximaler Dichte den Wert von 150 HV10. Die Zugabe von ZrO<sub>2</sub> hindert das Kornwachstum des Stahls und bewirkt die Härtezunahme, gezeigt am Beispiel von MMCs mit Stahlmatrix 0312 und 0363 im Anhang in der Tabelle 11.1 und im Bild 11.11.

Die mechanischen Eigenschaften der gesinterten Proben in Abhängigkeit von der Sintertemperatur zwischen 1330°C und 1430°C zeigt Bild 6.24. Daraus ist zu erkennen, dass die Zunahme der relativen Dichte einen wesentlichen Einfluss auf die Zugfestigkeit und Bruchdehnung ausübt, während dessen die Streckgrenze nur geringfügig angehoben wird.

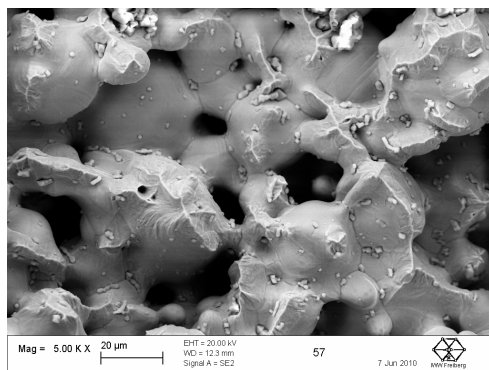
Die Zugabe von ZrO<sub>2</sub> führt nur zu einer leichten Änderung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu reinem Stahl, was auch vom ZrO<sub>2</sub>-Anteil und von der Restporosität abhängt. Während die Bruchdehnung infolge des TRIP-Effekts (Verfestigungsexponent  $n=0,6$ ) mit wachsendem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt sinkt, lässt sich bei der Zugfestigkeit keine eindeutige Tendenz im untersuchten Bereich erkennen. Eine ähnliche Tendenz mit steigender Dichte weisen die Stähle 0312 und 0363 sowie die MMCs auf deren Basis auf (Anhang, Bild 11.12, Bild 11.13). Der Stahl 0312 zeigt eine geringere Fließspannung bei maximaler Dichte als andere Stähle und seine Bruchdehnung liegt nur bei 19%. Die Zugfestigkeit ist demgegenüber größer.



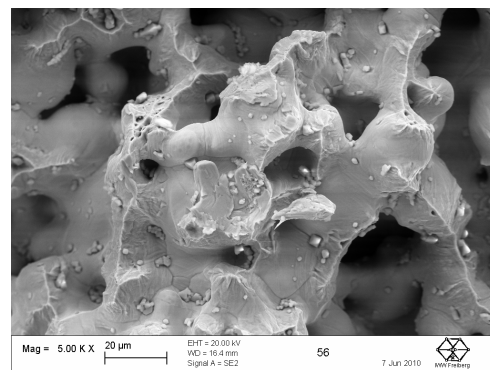
**Bild 6.23:** Härte, relative Dichte und Korngröße des unter Vakuum während 2 h gesinterten Stahls 0353 in Abhängigkeit von Sinteremperatur.



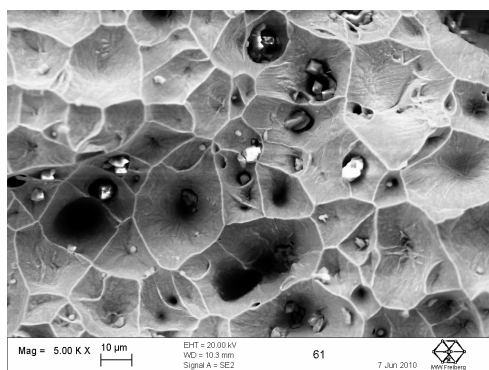
**Bild 6.24:** Zugfestigkeit, Streckgrenze und Bruchdehnung für Stahl, MMC2.5 und MMC5 (Charge 0353), gesintert unter Vakuum während 2 h.



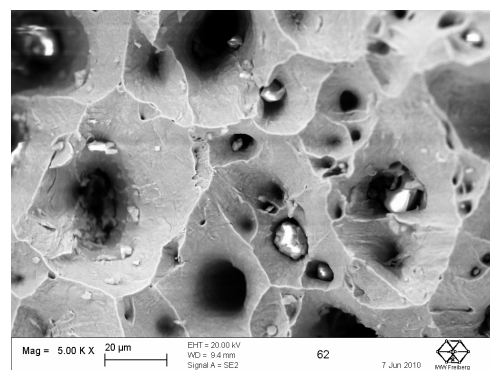
(a)



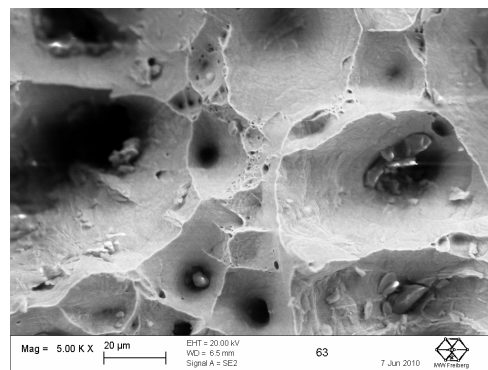
(b)



(c)



(d)



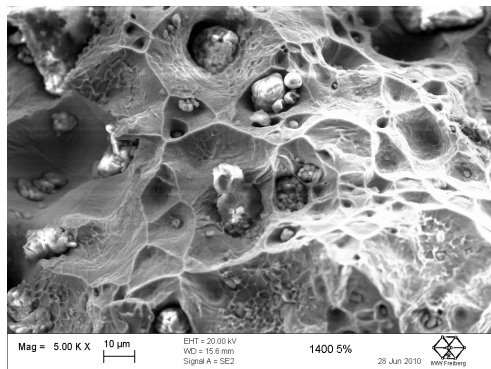
(e)

**Bild 6.25:** Entwicklung des Bruchgefüges für unter Vakuum während 2 h gesintertem Stahl 0353 bei Sintertemperaturen von: a) 1330°C, b) 1350°C, c) 1400°C, d) 1420°C und e) 1430°C.

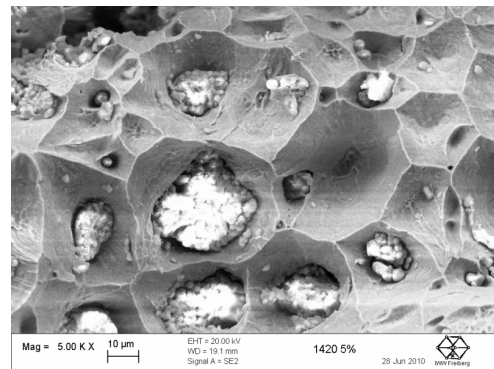
In Bild 6.25 und Bild 6.26 sind charakteristische Bruchflächen von gesintertem Stahl 0353 und MMC5 dargestellt. Die Stahlmatrix besteht hierbei aus einem austenitischen Gefüge. Bei den in die Stahlmatrix eingelagerten Partikeln handelt es sich um nichtmetallische Einschlüsse von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MnO}$ . Bei der Bruchflächenuntersuchung wurden, je nach der Sintertemperatur, zwei Brucherscheinungen beobachtet: ein bevorzugt interkristalliner Bruch bei 1330 und 1350°C und ein duktiler Bruch bei 1400°C mit der dafür charakteristischen Wabenstruktur. Das Mikrorelief der Bruchflächen im untersuchten Tempera-

turbereich hängt im Wesentlichen von der Porosität ab, die mit Sintertemperatur und Sinterzeit eingestellt wird. Zur Bruchoberfläche kommen Restporen und Einschlüsse, da der Rissfortschritt über diese Bereiche erleichtert ist.

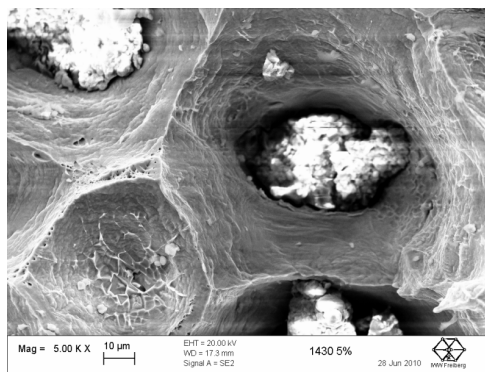
Die REM-Aufnahmen von Bruchflächen des MMC5 (Stahlmatrix 0353) zeigen ähnliches Verhalten wie die von reinem Stahl (Bild 6.26). Zu erkennen sind einzelne eingelagerte Keramikpartikel und Agglomerate in der austenitischen Matrix. Im Zwischenbereich der beiden Phasen sind Poren zu sehen. Zur Bruchoberfläche kommen die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel, die wie nichtmetallische Einschlüsse und Poren die günstigsten Stellen für den Rissinitiiierung und -fortschritt darstellen.



(a) 1400°C



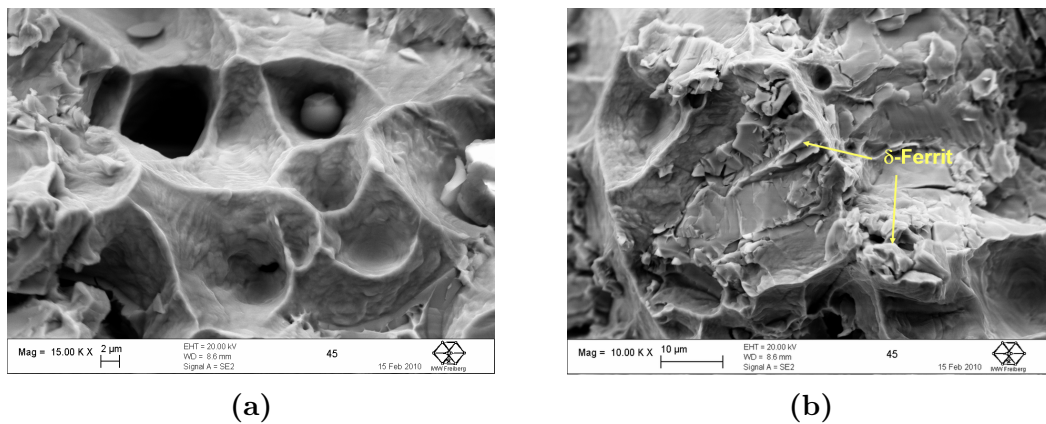
(b) 1420°C



(c) 1430°C

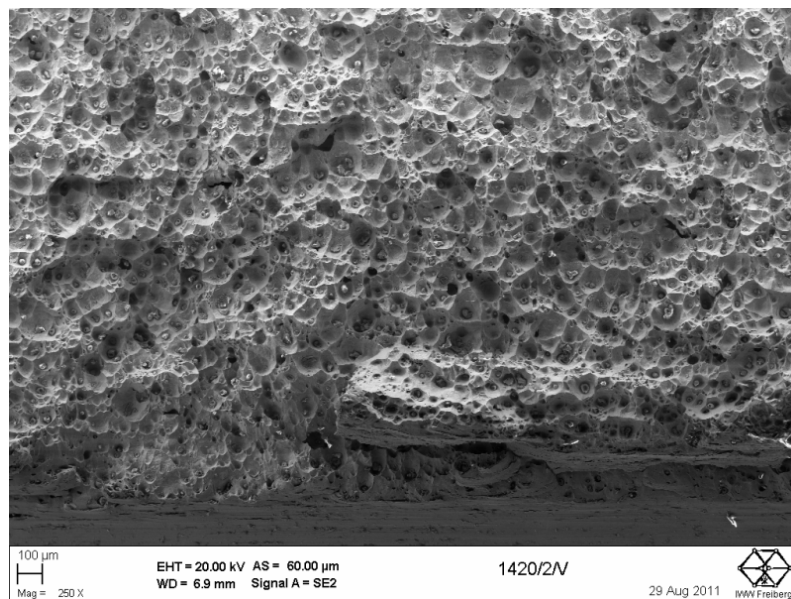
**Bild 6.26:** Entwicklung des Bruchgefüges für unter Vakuum während 2 h gesinterten MMC5 (Charge 0353) bei entsprechender Sintertemperatur.

Die Bruchoberfläche des Stahls 0312 stellt eine Wabenstruktur der Austenitphase dar, die eine relativ große Dehnung des Werkstoffes auslöst (Bild 6.27). Zu erkennen ist die eckige Ferrit- bzw. Sigma-Phase auf den Austenitkorngrenzen mit Mikrorissen.



**Bild 6.27:** Die Bruchfläche des bei 1350°C während 2 h unter Vakuum gesinterten Stahls 0312.

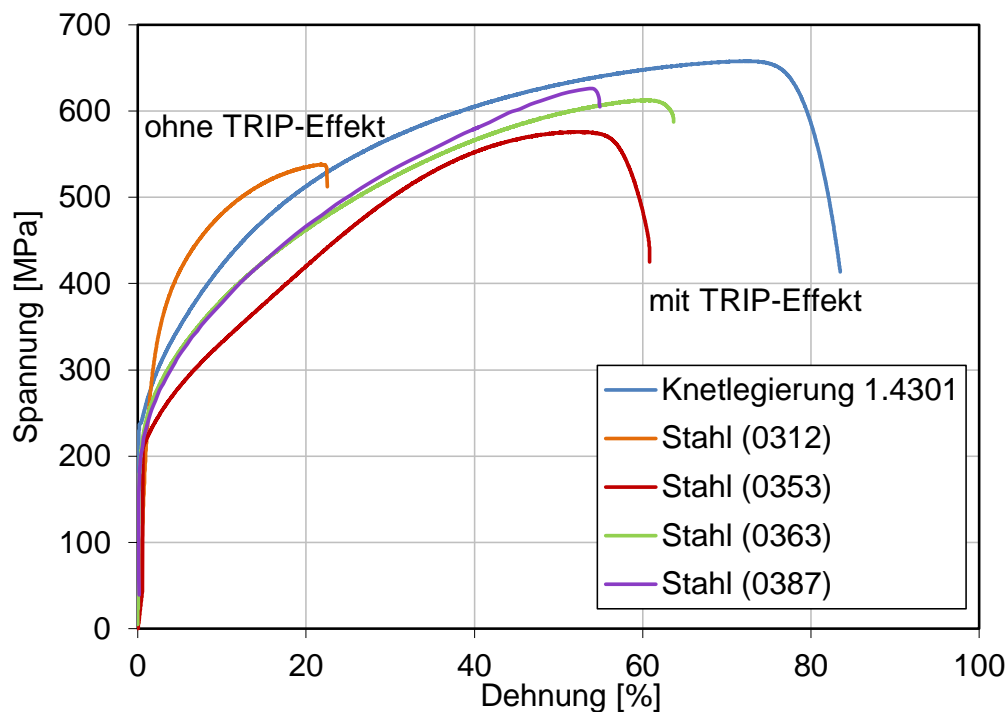
Der dem Kerbschlagversuch unterzogene, während 2 h bei 1420°C gesinterte Stahl, weist die verbrauchte Kerbschlagarbeit von 75 J und einen plastischen Bruch auf (Bild 6.28). Die Bruchfläche besitzt charakteristische Wabenstruktur über die ganze Bruchoberfläche. In den Stahlwaben wurden mittels EDX-Analyse die Einschlüsse  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MnO}$  ermittelt.



**Bild 6.28:** Bruchfläche nach dem Kerbschlagversuch von bei 1420°C während 2 h unter Vakuum gesintertem Stahl 0353.

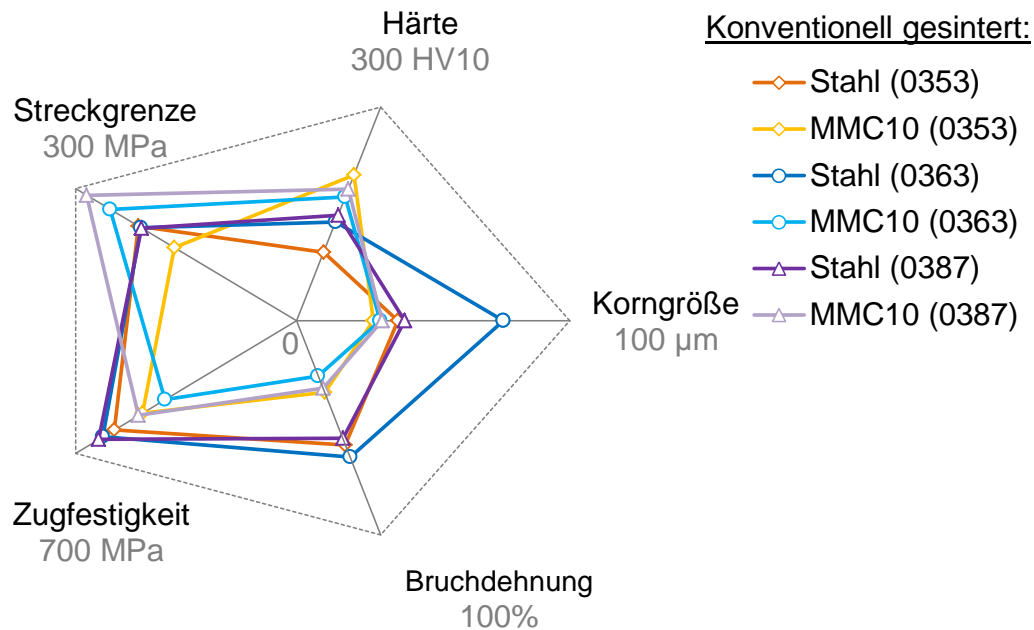
### 6.4.2 Werkstoffabhängigkeit

Im Bild 6.29 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Stählen auf Basis der Chargen 0312, 0353, 0363 und 0387 bei  $T_{rel}^{opt}$  von 0,96 bis 0,98 mit der maximalen Restporosität von 3% gesintert und der Knetlegierung 1.4301 gegenübergestellt worden. Der Stahl 0312 weist eine verminderte Dehnung und eine höhere Spannung im Gegensatz zu den TRIP-fähigen Stählen auf. Die Stähle 0353, 0363 und 0387 zeigen eine Abnahme der Spannung und der Dehnung gegenüber der Knetlegierung, was am Unterschied in der chemischen Zusammensetzung liegen kann. Ein Einfluss der Porengröße und des Porenformfaktors auf die Zugeigenschaften konnte für die gesinterten Stähle 0353 und 0363 mit der maximalen Restporosität von bis zu 3% nicht ermittelt werden.

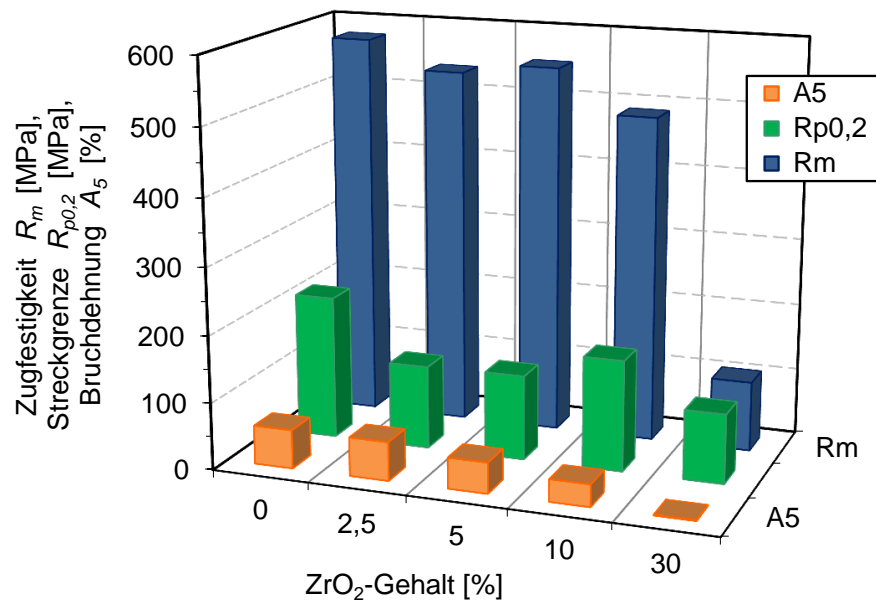


**Bild 6.29:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Knetlegierung 1.4301 und bei  $T_{rel}^{opt}$  von 0,96 bis 0,98 gesinterten Stählen 0312, 0353, 0363 und 0387.

Die Gegenüberstellung der gesinterten MMC10 zu den gesinterten Stählen weist auf die abnehmende Zugfestigkeit und Bruchdehnung von MMCs hin, während die Streckgrenze im Fall von MMC10 auf Basis der Stahlcharge 0363 und 0387 leicht angehoben wird (Bild 6.30). Die beim in-situ Zugversuch durchgeführte Charakterisierung der Mikrostrukturentwicklung von konduktiv gesintertem MMC5 hat gezeigt, dass das Versagen von Composite-Werkstoffen durch die Schädigung sowohl der einzelnen Keramikpartikel (Rissentstehung und Brüche), durch den Grenzflächeneinfluss zwischen den Keramikpartikeln und der Stahlmatrix (Delamination) als auch durch die Schädigung in der Stahlmatrix zwischen benachbarten Keramikpartikeln/Poren erklärt werden kann [129].



**Bild 6.30:** Eigenschaften von bei  $T_{rel}^{opt}$  von 0,96 bis 0,98 bei einer Verweildauer von 2 h gesinterten Stählen 0312, 0353, 0363 und 0387 und MMC10.



**Bild 6.31:** Zugfestigkeit, Streckgrenze und Bruchdehnung bei 1420°C unter Vakuum während 2 h gesinterten Verbundwerkstoffen (Stahlcharge 0353) in Abhängigkeit von dem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt.

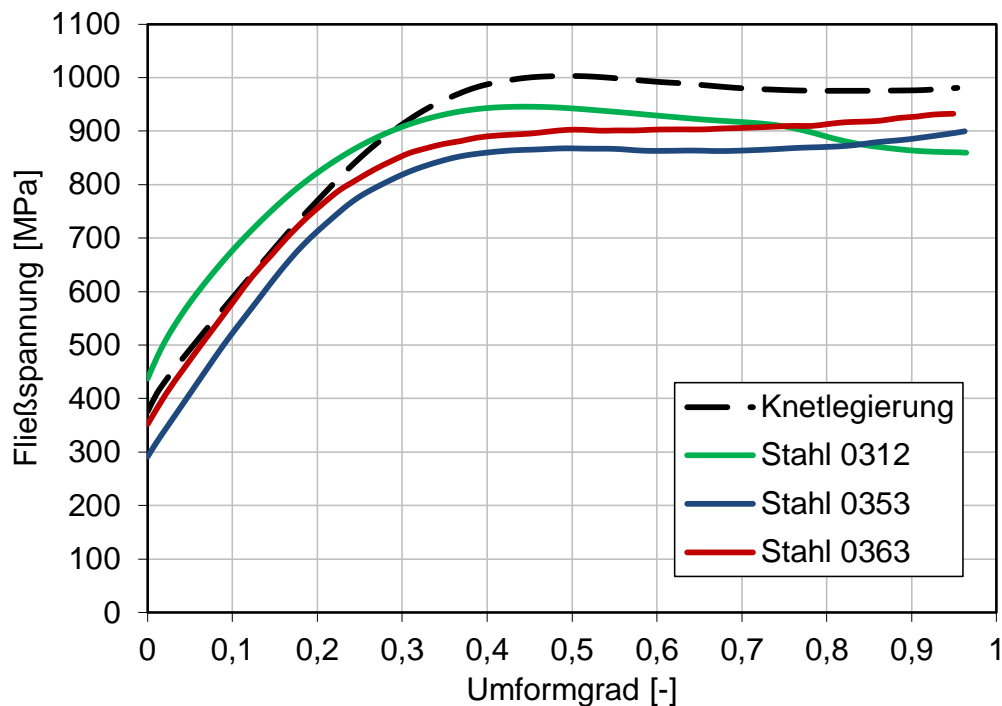


Die MMC10 weisen auch ein geringeres Kornwachstum gegenüber den gesinterten Stählen auf, was sich in Kombination mit der harten Keramik in MMCs in einer höheren Streckgrenze und einer höheren Härte widerspiegelt.

Das Bild 6.31 zeigt den Einfluss des Keramikanteils auf die mechanischen Eigenschaften des bei  $T_{rel}^{opt}$  gesinterten Stahls 0353 und der MMCs. So bewirkte der bis zu 30% zunehmende Keramikanteil erwartungsgemäß eine Abnahme von Zugfestigkeit und Bruchdehnung.

Im Bild 6.32 sind die Kaltfließkurven der Knetlegierung den gesinterten Stählen gegenübergestellt. Die Kurvenverläufe sind typisch für die TRIP-Stähle [72]. Die Knetlegierung weist eine Fließspannung von ca. 400 MPa und die höchste maximale Fließspannung von ca. 1000 MPa auf. Die Fließspannung der gesinterten Stähle nimmt abhängig von der Stahlsorte in der Reihenfolge 0312, 0363 und 0353 ab. Das Gefüge des Stahls 0312 besteht aus stabilem Austenit mit  $\delta/\sigma$ -Inseln. Diese Gefügebestandteile in der Kombination mit der chemischen Zusammensetzung bewirken eine höhere Fließspannung, aber auch ein früheres Versagen des Werkstoffes beim Umformgrad von ca. 0,75.

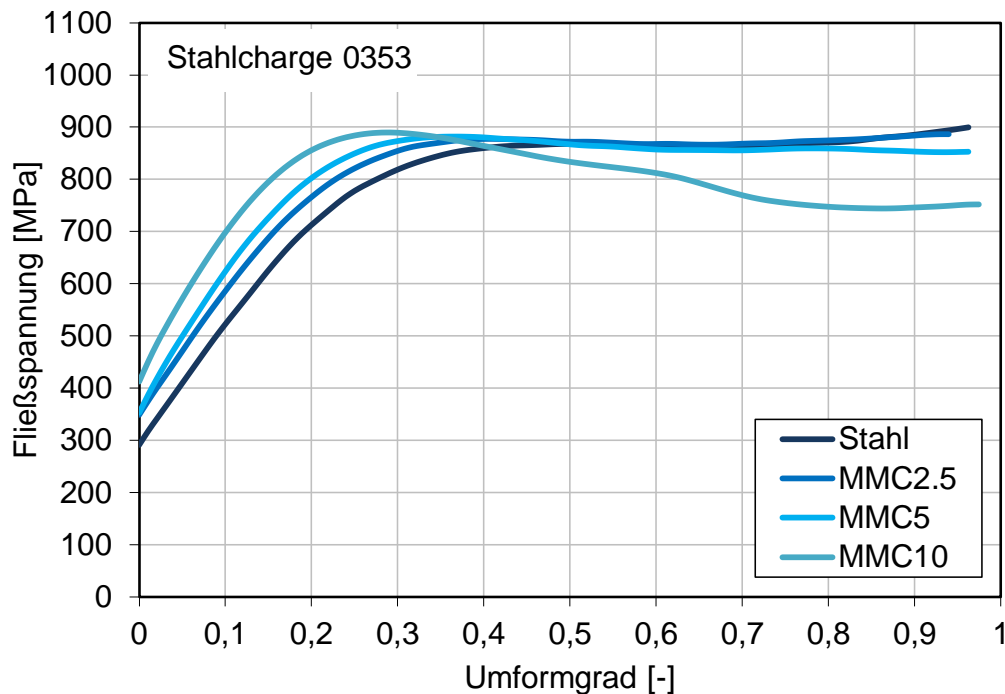
Die Stähle 0353 und 0363 weisen ein ähnliches Fließverhalten auf. Der geringe Unterschied in der Fließspannung ist auf die Unterschiede in der Korngröße, im Ferrit-Anteil und in der chemischen Zusammensetzung der Stähle zurückzuführen.



**Bild 6.32:** Kaltfließkurven der bei  $T_{rel}^{opt}$  gesinterten Stähle 0312, 0353 und 0363 sowie der Knetlegierung 1.4301, gestaucht bei  $1\text{ s}^{-1}$ .

Die Verläufe der Kaltfließkurven der bei  $1420^{\circ}\text{C}$  gesinterten Verbundwerkstoffe auf Basis der Stahlmatrix 0353 mit bis zu 10%  $\text{ZrO}_2$  sind dem Bild 6.33 zu entnehmen. Die MMC2.5 und MMC5 weisen die gleiche Fließgrenze von ca. 360 MPa auf. Die Erhöhung des  $\text{ZrO}_2$ -Gehaltes auf 10% führt zum Anstieg der Fließgrenze auf ca. 410 MPa und zu einem Anstieg der maximalen Fließspannung auf ca. 900 MPa. Der zunehmende  $\text{ZrO}_2$ -Anteil bis zu 10%

verstärkt den Fließspannungsanstieg. Der Grund dieses Effekts ist der Mechanismus der Teilchenverfestigung.

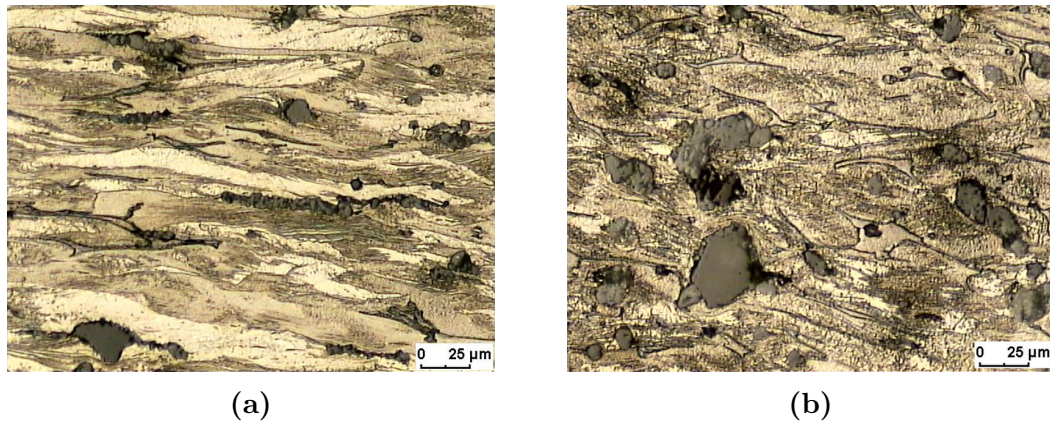


**Bild 6.33:** Kaltfließkurven von bei 1420°C gesinterten Verbundwerkstoffen (Stahlcharge 0353) mit bis zu 10%  $\text{ZrO}_2$ , aufgenommen bei einer Umformgeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$ .

Während das MMC2.5 eine stetig steigende Fließspannung mit wachsendem Umformgrad aufweist, nimmt sie nach Überschreiten des Maximums bei MMC5 (ab Umformgrad von ca. 0,36) unauffällig und bei MMC10 (ab Umformgrad von ca. 0,3) stark ab. Diese Entfestigung des MMCs wurde in [73] auf die lokale Heterogenität des MMCs zurückgeführt. Die im gesinterten Werkstoff vorliegenden Poren sind bei der Umformung gestreckt worden und ergeben beim Zusammengehen Angriffspunkte für die Rissentstehung. Die Agglomerate von Mg-PSZ verursachen die Abnahme der Fließspannung aus folgenden Gründen: Die eingesetzte Sintertemperatur ist nicht ausreichend für die Entstehung einer ausreichend guten Anbindung einzelner Keramikpartikel einerseits sowie zwischen Stahl und Keramik andererseits. Für die Rissentstehung stellen die Stahl/Keramik-Phasengrenzen und die Keramikgrenzen bevorzugte Stellen dar.

Die MMCs auf Basis der Stähle 0312 und 0363 weisen eine ähnliche Tendenz mit steigendem  $\text{ZrO}_2$  auf (Bild 11.14 und Bild 11.15 im Anhang).

Die Ergebnisse der magnetischen Waage haben ergeben, dass der martensitische Anteil in der Stahlmatrix 0353 mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt zunimmt, wie in Tabelle 6.7 und in Bild 6.34 gezeigt. Die harten Keramikpartikel hindern die Versetzungsbewegung und stellen somit die Stellen mit erhöhter Versetzungsdichte dar, wo die Martensitbildung bevorzugt stattfindet. Die umgeformte Stahlmatrix in MMC2.5 und MMC10 weist Ferritinsele im Martensit sowie Restaustenit auf. Während die Keramikagglomerate die Zeilen gebildet haben, liegen die einzelnen Keramikpartikel z. T. gebrochen vor.



**Bild 6.34:** Martensitbildung in a) MMC2.5 und b) MMC10 nach dem Umformen bis zum Umformgrad von 1 mit Umformgeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$  bei RT (Stahlcharge 0353), gesintert bei  $T_{rel}^{opt}$ .

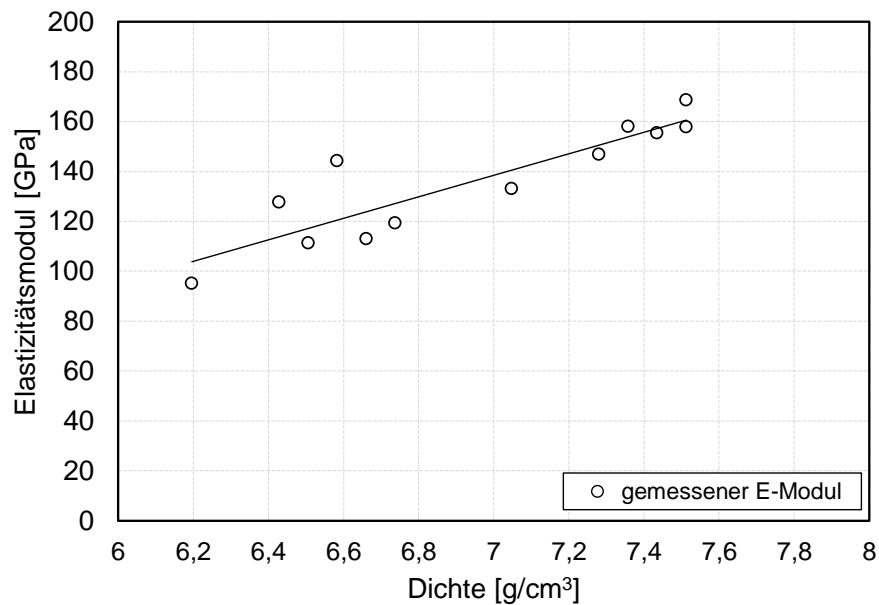
**Tab. 6.7:** Ferromagnetische Martensitanteile nach der Umformung bei RT mit einer Umformgeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$  bis zu einem Umformgrad von 1 in Abhängigkeit vom  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt in MMCs, gesintert bei  $T_{rel}^{opt}$ .

Probenbezeichnung	$\text{ZrO}_2$ -Gehalt [%]	Martensitanteil [%]
MMC2.5	2,5	$38 \pm 2$
MMC5	5	$41 \pm 2$
MMC10	10	$50 \pm 3$

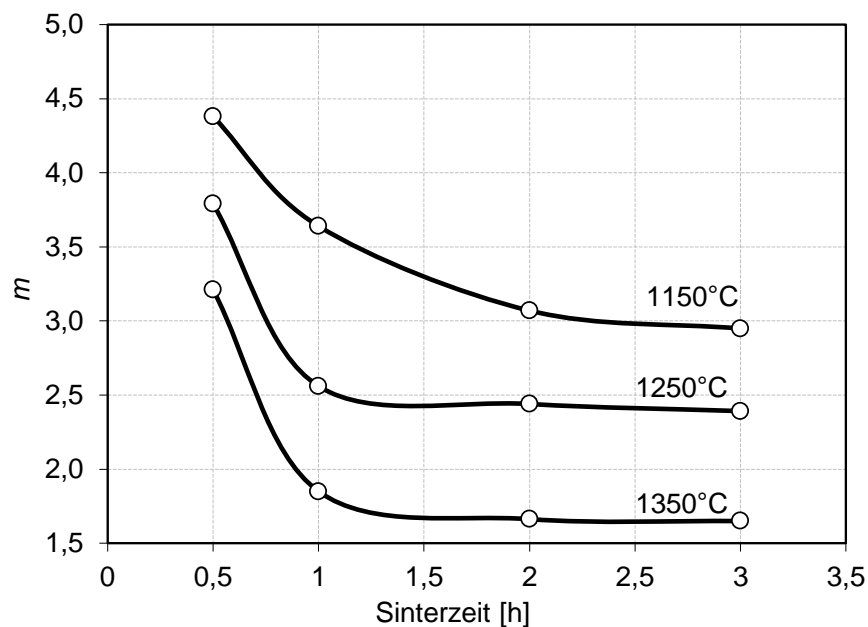
## 6.5 Charakterisierung der Festigkeit von MMCs mittels Ultraschallmessung

Das Bild 6.35 stellt die Abhängigkeit zwischen dem E-Modul und der Dichte von MMC2.5 dar. Die Dichtezunahme führt zum Anstieg des Elastizitätsmoduls des MMCs, wobei diese Abhängigkeit einen linearen Typ zeigt mit relativ hohem Bestimmtheitsmaß von 0,91. Mittels linearer Extrapolation ergab sich für einen kompakten Werkstoff mit der Dichte von  $7,75 \text{ g/cm}^3$  ein E-Modul von 170 GPa.

Die Zunahme von Sintertemperatur und -zeit bewirkt die Zunahme von  $m$ , d. h., des Verhältnisses von komplementärem relativen E-Modul zu komplementärer relativer Dichte (Bild 6.36). Die isothermen Kurven von  $m$ -Werten ändern sich mit der zunehmenden Zeit asymptotisch mit einem Streben zum minimalen Wert. So ist die Steigerung der Sinterzeit über 3 h nicht zweckdienlich aufgrund der nichtsignifikanten Änderung von  $m$ . Beim isothermen Sintern schreiten Prozesse des Porenschrumpfens und deren Koagulation mit Verlängerung der Verweildauer fort. Damit stellt der Koeffizient  $m$  eine Maßzahl für den Einfluss von Porenanteil und -form dar. Je kleiner der  $m$ -Wert ist, desto dichter und kugelhähnlicher sind die Poren. Die dimensionslose Größe  $m$  lässt sich somit als Maß für die innere Kerbwirkung der Poren auffassen [101].

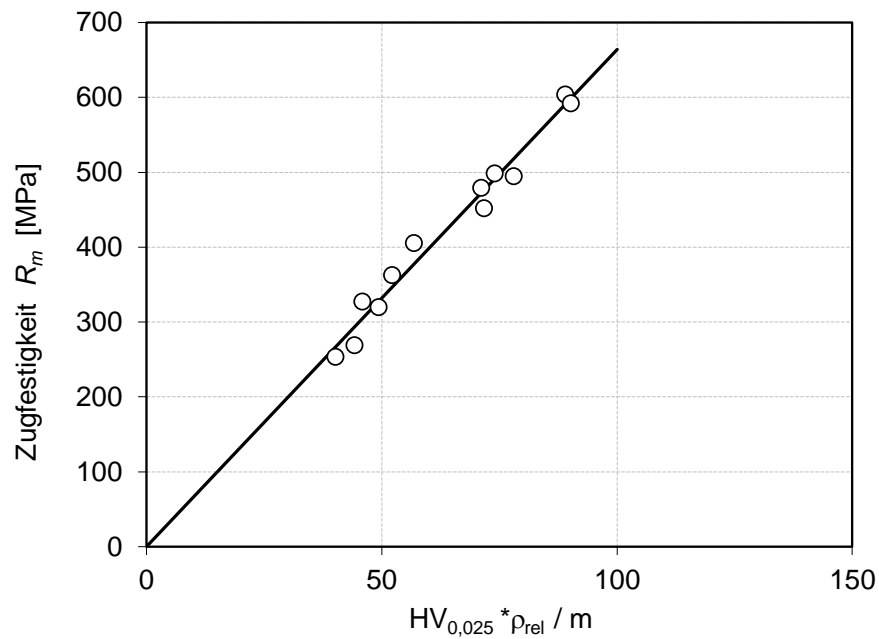


**Bild 6.35:** Elastizitätsmodul der gesinterten MMC2.5 in Abhängigkeit von der Dichte (Stahlcharge 0312).



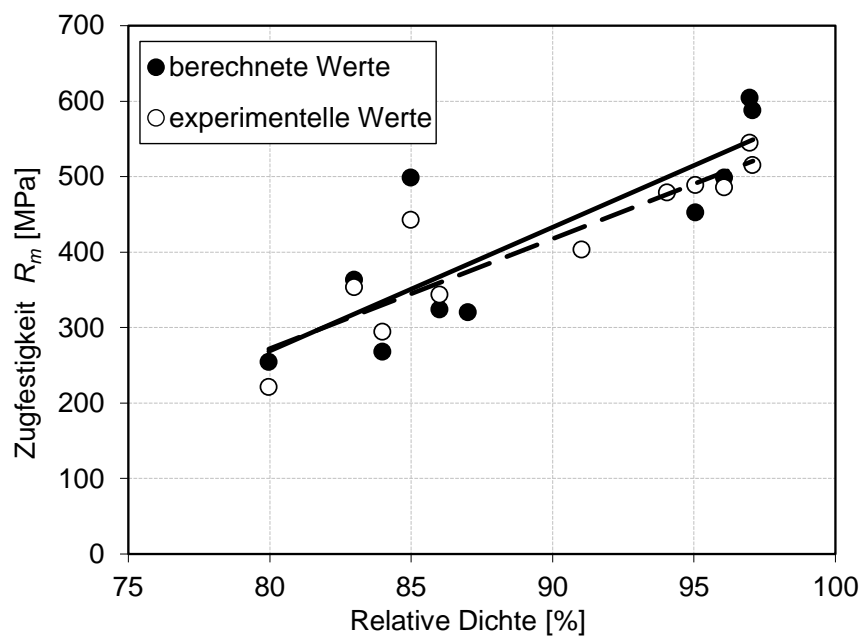
**Bild 6.36:** Koeffizient  $m$  in Abhängigkeit von Sinterzeit und -temperatur für MMC2.5 (Stahlcharge 0312).

Das Bild 6.37 stellt den Zusammenhang von Festigkeit und  $HV_{0,025}/m \cdot \rho_{rel}$  dar. Die mittels Gleichung 5.6 bestimmten Festigkeitswerte zeigen eine lineare Abhängigkeit mit der Proportionalitätskonstante von 6,6.



**Bild 6.37:** Zusammenhang von Zugfestigkeit und Härte von MMC2.5 (Stahlcharge 0312), normiert mit dem Koeffizienten  $m$  und mit der relativen Dichte  $\rho_{rel}$ .

Die Gegenüberstellung der berechneten und experimentell bestimmten Werte der Festigkeit sind dem Bild 6.38 zu entnehmen. Die berechneten Festigkeitswerte zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.



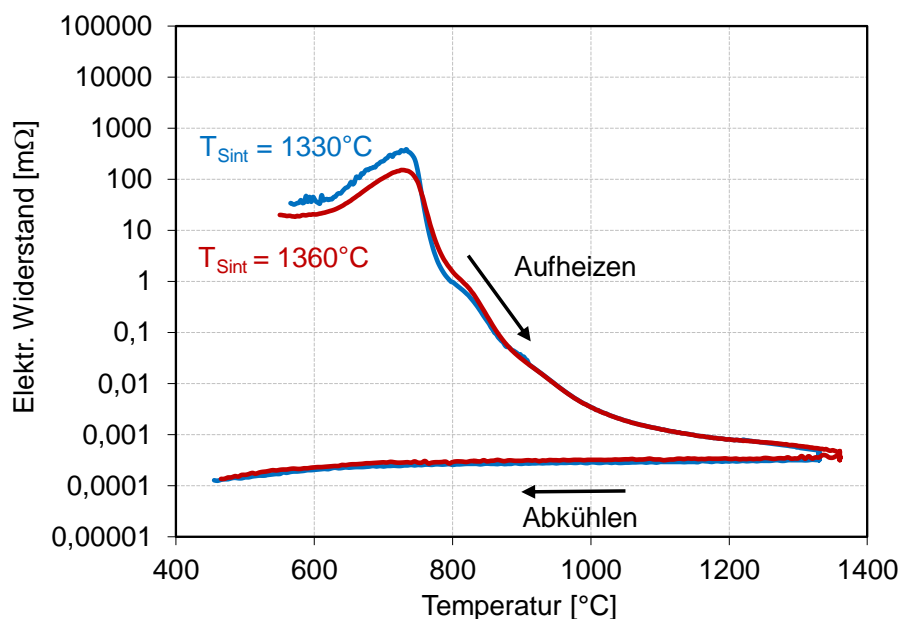
**Bild 6.38:** Festigkeit von MMC2.5 in Abhängigkeit von der relativen Dichte (Stahlcharge 0312).

## 6.6 Elektrischer Widerstand während des Sinterns

Die Abnahme des elektrischen Widerstandes (bzw. Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit) mit steigender Temperatur hängt mit der Verdichtung bzw. Reduzierung des Porenanteils beim Sintern zusammen (Bild 6.39). In der Aufheizphase ist der Kontakt zwischen den Pulverteilchen verantwortlich für den elektrischen Widerstand, der sich mit Fortschreiten des Sinterprozesses infolge der Vergrößerung der Kontaktfläche deutlich verringert. Bei hohen relativen Dichten im Endstadium des Sinterns geht der Widerstand in den Bereich des reinen Werkstoffwiderstandes über. Nach Beendigung des Sintervorganges wird der Widerstand beim Abkühlen aufgrund seiner werkstoffbedingten Temperaturabhängigkeit leicht abgesenkt.

Beim Aufheizen lässt sich im kontinuierlich abnehmenden Widerstandsverlauf ein Bereich der Widerstandserhöhung bis zur Temperatur von ca. 730°C erkennen, in dem die Ferrit-Phase in der austenitischen Stahlmatrix entsprechend dem Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm (ZTU-Diagramm) aufgelöst wird. Der austenitische Stahl weist einen bis zu 7-fach größeren spezifischen Widerstand gegenüber einem ferritischen auf, was die Erhöhung des elektrischen Widerstandes von MMC5 bedingt [24].

Der auf Basis der Widerstandswerte berechnete spezifische elektrische Widerstand beträgt bei Raumtemperatur für bei 1330°C gesintertem MMC5 131  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  und für bei 1360°C gesintertem MMC 61  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , während die Dichtewerte bei 73% und 86% liegen.



**Bild 6.39:** Änderung des elektrischen Widerstands von MMC5 während des Sinters bis zu Sintertemperaturen von 1330°C und 1360°C und der Abkühlung (Stahlcharge 0353).

## 6.7 Modellierung der Sinterkinetik von MMCs

Eine weiterführende Form der Modellierung wurde auf der Basis physikalisch begründeter reaktionskinetischer Berechnungsgleichungen durchgeführt ([92], Kap. 3.3). Da der Sintervorgang wesentlich auf Diffusionsvorgängen beruht, lässt er sich angemessen auf der Basis von Diffusionsgleichungen oder noch einfacher durch reaktionskinetische Näherungsgleichungen, die denen der Form ([92], 3.3.2.2-3) entsprechen, berechnen. In einer halbempirischen Gleichung vorkommende Parameter, wie z. B. AVRAMI-Exponent, Aktivierungsenergie u. a., sind dabei unter Nutzung der experimentellen Ergebnisse mittels mathematisch-numerischer Verfahren der nichtlinearen Quadratmittelapproximation zu identifizieren. Zunächst wurde vereinfachend angenommen, dass die Aufheiz- und Abkühlvorgänge keinen nennenswerten Einfluss auf das Sintergeschehen ausüben, d. h., es wurde hier vereinfachend von der Annahme isothermer Verhältnisse Gebrauch gemacht. Für die Modellierung wurden die experimentellen Werte, der unter Vakuum gesinterten MMCs auf Basis der Stahlcharge 0353 mit Mg-PSZ grob, angewendet.

Gleichung 6.1 gestattet es, die Dichte  $\rho$  (in %) in Abhängigkeit von Sintertemperatur  $\vartheta$  und Sinterdauer  $t$  bei konstantem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt zu beschreiben.

$$\rho(t, \vartheta) = (\rho_{\min} + (\rho_{\max} - \rho_{\min})) \cdot (1 - e^{-(I(t, \vartheta)/q)^q}), \quad (6.1)$$

wobei der temperatur- und zeitabhängige als “Aktivierung”  $I(t, \vartheta)$  bezeichnete Ausdruck gegeben ist mit:

$$I(t, \vartheta) = \begin{cases} k \cdot t \cdot e^{\frac{Q}{R \cdot (\vartheta - \vartheta_B)}} & \text{für } \vartheta > \vartheta_B \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (6.2)$$

Eine Erweiterung dieses Modells, um auch den  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt in die Betrachtung mit einzubeziehen, erfolgt entsprechend mit Gleichung 6.3 empirisch mit einem quadratischen Ansatz.

$$\rho(t, \vartheta, Z) = (1 + z_1 \cdot Z + z_2 \cdot Z^2) \cdot (\rho_{\min} + (\rho_{\max} - \rho_{\min})) \cdot (1 - e^{-(I(t, \vartheta)/q)^q}) \quad (6.3)$$

Während die reaktionskinetische Gleichung 6.1 physikalisch begründet ist, folgt der multiplikative parabolische Zusatzterm zur Beschreibung des  $\text{ZrO}_2$ -Einflusses rein empirischer Intention und erhält seine Legitimation erst im Nachhinein.

Die bei der Modellierung ermittelten Parameter sind der Tabelle 11.2 im Anhang zu entnehmen. Das Bestimmtheitsmaß des an die Messdaten angepassten Modells liegt für die bei konstantem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt durchgeführten Modelle (Gl. 6.1) bei 0,98-0,99 mit Standardabweichungen bis zu 1,4%. Die Modelle mit Gl. 6.3 weisen z. T. auch kleinere Bestimmtheitsmaße zwischen 0,82 und 0,99 auf bei Standardabweichungen von bis zu 4,6%. Dieser Umstand kann u. a. auch auf den nur empirisch eingefügten quadratischen  $\text{ZrO}_2$ -Term zurückzuführen sein.

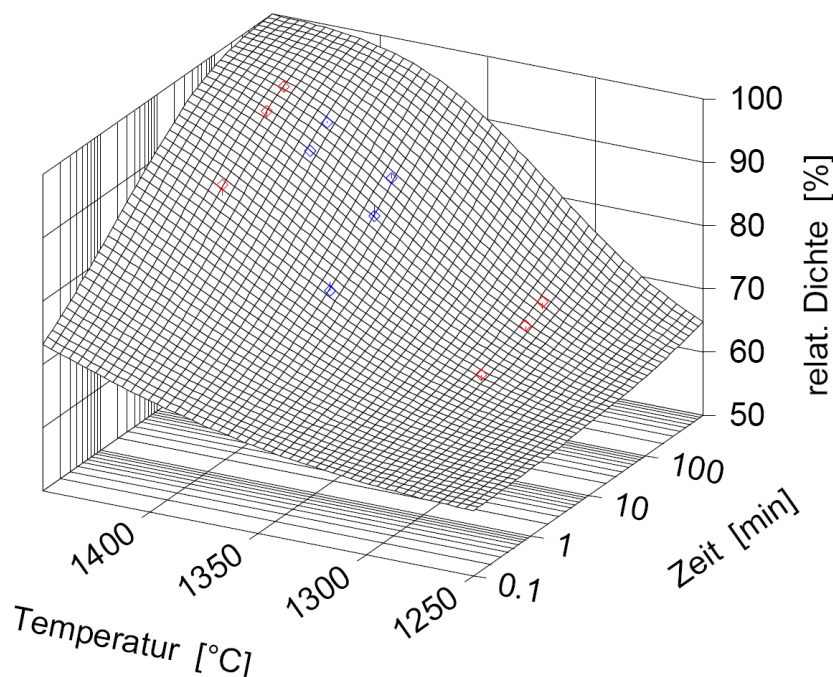
Die folgenden Darstellungen zeigen neben der Modellfläche die Messwerte, markiert durch kleine Rautensymbole, die blauen unter, die roten über der Modellfläche gelegen wobei ein kurzer senkrechter Strich den Abstand der Messwerte zur Modellfläche angibt.



Damit wird gleichzeitig veranschaulicht, wie die Messwerte zum Modell liegen und welcher Bereich durch das Modell interpoliert und welcher extrapoliert wird. Eine gewisse Extrapolation scheint durchaus erlaubt, da das konventionelle Sintern und Verdichten vorwiegend auf Diffusionsprozessen beruht, ein physikalischer Vorgang, der den reaktionskinetischen Gleichungen weitgehend inhärent ist.

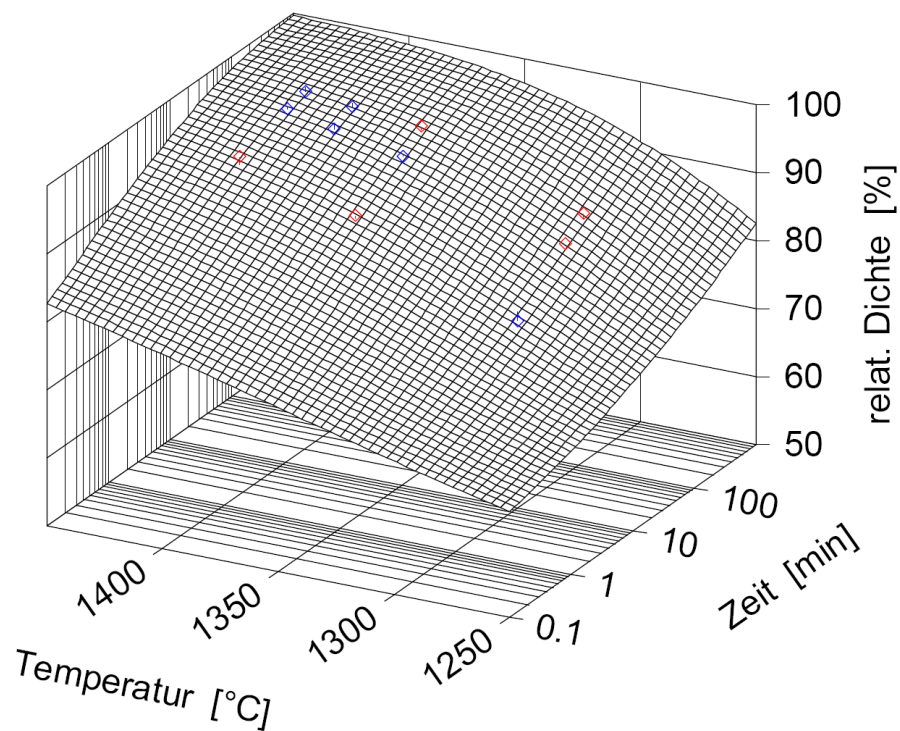
Zunächst ist mit Bild 6.40 die Sinterkinetik von undotiertem Stahlpulver dargestellt. Die von den Messwerten in Verbindung mit dem reaktionskinetischen Modellansatz über Temperatur und Zeit aufgespannte doppelt sigmoidale Modellfläche wurde hier über den unmittelbaren experimentellen Bereich hinaus dargestellt. Sie spiegelt den grundsätzlichen qualitativen und quantitativen Zusammenhang zwischen relativer Dichte des Werkstoffes, der Sinterdauer und der Temperatur anschaulich wider. Die erzielten Modellergebnisse für MMC10 (Bild 6.41) zeigen im untersuchten Bereich eine höhere Dichte im Vergleich zu reinem Stahl. Wie zu erkennen ist, wird eine Dichte von 98-100%, wie bei reinem Stahl, bei einer Sintertemperatur von 1420°C nach 120 min erreicht. Bereits nach dem Sintern bei einer tieferen Temperatur von 1250°C sowie längeren Zeiten oder auch bei hoher Temperatur >1400°C und verkürzter Sinterdauer liegt die Dichte ca. 10% bzw. 20% höher als bei undotiertem Stahl.

Das Bild 6.42 stellt die Modellfläche für MMC30 dar. Gegenüber Stahl und MMC10 liegt die relative Dichte von MMC30 im untersuchten Temperaturbereich von bis zu 15% niedriger.

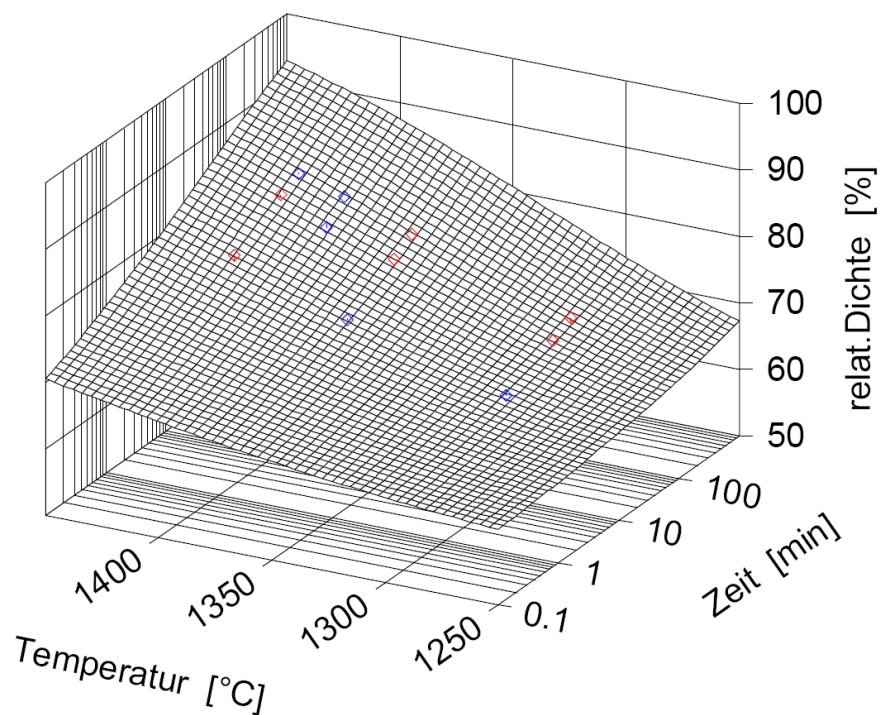


**Bild 6.40:** Relative Dichte von Stahl in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und -zeit.

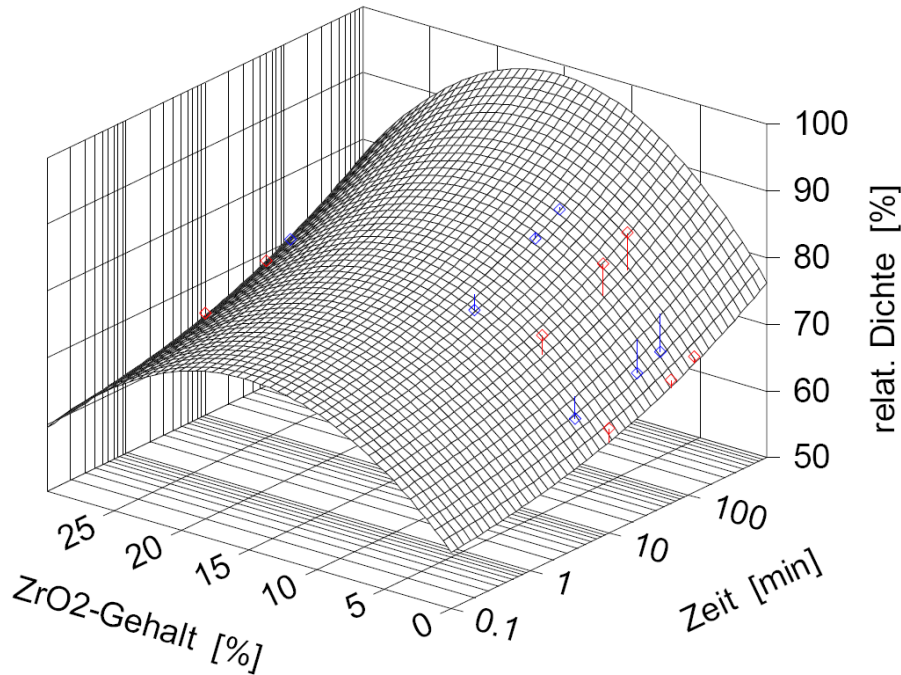




**Bild 6.41:** Relative Dichte von MMC10 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und -zeit.



**Bild 6.42:** Relative Dichte von MMC30 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und -zeit.



**Bild 6.43:** Relative Dichte in Abhängigkeit von dem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt und der Sinterzeit bei der Sintertemperatur von  $1300^\circ\text{C}$ .

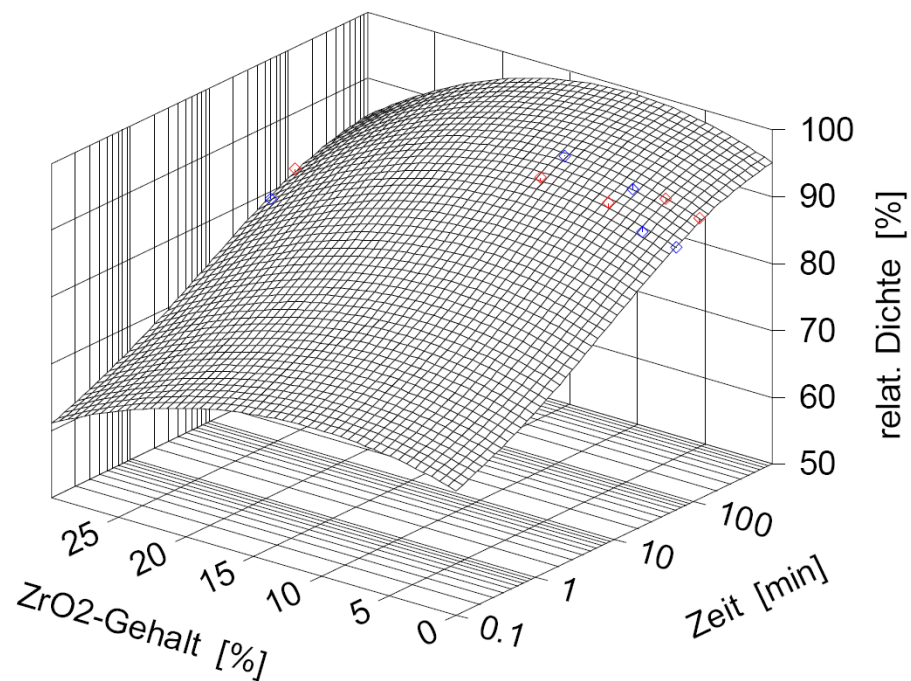
Der hinsichtlich des  $\text{ZrO}_2$ -Gehalts empirische Ansatz (Gl. 6.3) spiegelt die relative Dichte, wie zu sehen ist, hinreichend gut wider. Ein Maximum der Dichte zeichnet sich bei ca. 10-15%  $\text{ZrO}_2$  ab (Bild 6.43 bis Bild 6.45). Mit steigender Sintertemperatur nimmt auch hier erwartungsgemäß die Dichte zu. Bild 6.45 vermittelt exemplarisch für eine Sintertemperatur von  $1420^\circ\text{C}$  und für  $\text{ZrO}_2$ -Gehalte von bis zu 30 Vol.-% einen Eindruck davon, wie die relative Dichte von der Sinterzeit beeinflusst wird und zeigt, dass der  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt eine Dichteabnahme von bis zu ca. 13% bewirkt.

Die Verdichtungsgeschwindigkeit von Werkstoffen erhält man durch Ableitung von Gleichung 6.3 nach der Zeit:

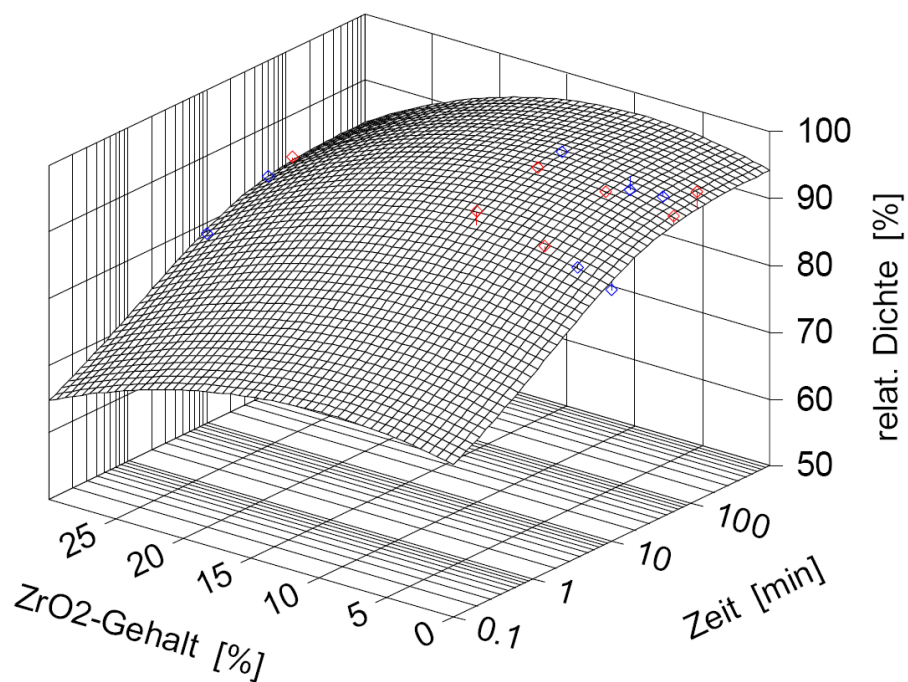
$$\frac{d\rho}{dt} = (\rho_{max} - \rho_{min}) \cdot (1 + z_1 \cdot Z + z_2 \cdot Z^2) \cdot \left(\frac{I(t, \vartheta)}{q}\right)^q \cdot \frac{q}{t} \cdot e^{-\left(\frac{I(t, \vartheta)}{q}\right)^q} \quad (6.4)$$

Die Verdichtungsgeschwindigkeit von MMC5 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit zeigt Bild 6.46. Die Verdichtungsgeschwindigkeit fällt am Sinterbeginn von sehr hohen Werten innerhalb weniger Minuten rasch auf Geschwindigkeiten  $<0,1$  %/min, während die Abhängigkeit von der Temperatur vergleichsweise sehr gering ist.

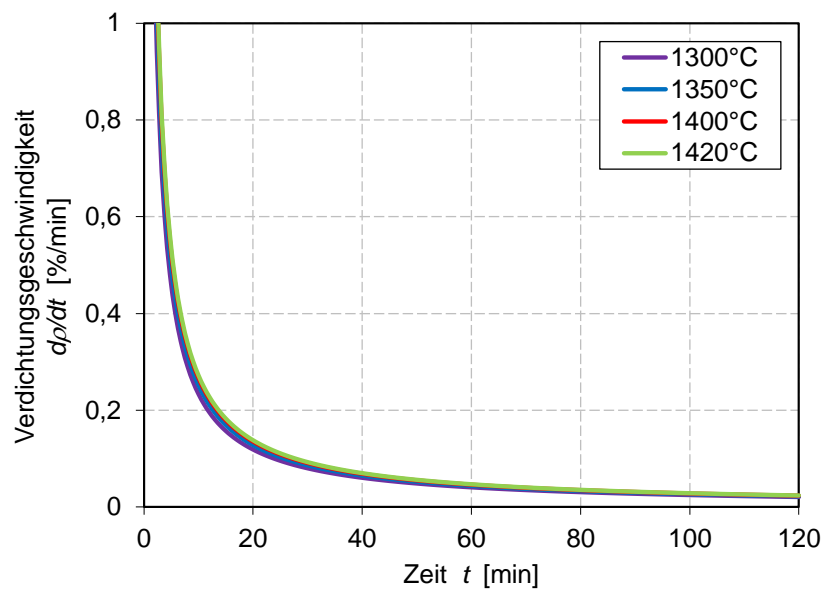
Wie mit Bild 6.47 zu sehen ist, nimmt die Verdichtungsgeschwindigkeit im untersuchten Temperaturbereich mit steigender Sinterzeit ab und gleichzeitig weist sie eine verringerte Abhängigkeit vom  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt auf. Das MMC mit ca. 15%  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt zeigt bei der experimentell realisierten kürzesten Sinterzeit von 10 min die maximale Verdichtungsgeschwindigkeit, während der MMC30 bei der gleichen Zeit den niedrigsten Wert aufweist.



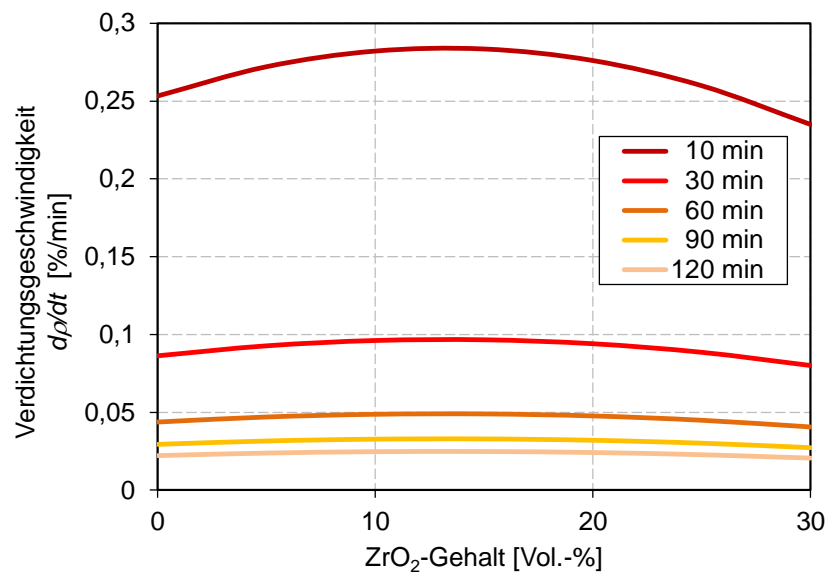
**Bild 6.44:** Relative Dichte in Abhängigkeit von dem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt und der Sinterzeit bei der Sintertemperatur von 1400°C.



**Bild 6.45:** Relative Dichte in Abhängigkeit von dem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt und der Sinterzeit bei der Sintertemperatur von 1420°C.



**Bild 6.46:** Verdichtungsgeschwindigkeit  $dp/dt$  nach Gl. 6.4 von MMC5 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.



**Bild 6.47:** Verdichtungsgeschwindigkeit  $dp/dt$  nach Gl. 6.4 bei Temperatur von 1420°C in Abhängigkeit vom ZrO<sub>2</sub>-Gehalt.

## 6.8 Diskussion

### 6.8.1 Verfahrensabhängige Einflussgrößen

#### Versuchsplanung

Auf der Grundlage statistisch ausgelegter Versuche mit der Stahlcharge 0312 mit Mg-PSZ wurde festgestellt, dass die variierten Aufheizgeschwindigkeiten von bis zu 7 K/min keinen signifikanten Einfluss auf die Enddichte des Verbundwerkstoffes im Verhältnis zum Einfluss von Sintertemperatur und Sinterzeit ausüben. Dabei nimmt die Dichte des Werkstoffes mit steigender Sintertemperatur und -zeit erwartungsgemäß zu. Während der Aufheizphase findet, entsprechend der Gesetzmäßigkeiten des Sinterprozesses, bevorzugt Oberflächendiffusion statt, die nur zum Wachstum der Partikelhalse führt und damit keinen Beitrag zum Schrumpfen und Verdichten erbringt. Deswegen wurde für die weiteren Sinterversuche die Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min festgelegt. Damit sollte gleichzeitig gewährleistet werden, dass einerseits die Entstehung von thermisch bedingten Rissen vermieden wird und andererseits eine homogene Durchwärmung der Proben gesichert ist.

Die nach statischer Versuchsplanung durchgeführten Versuche in einem ausgewählt großen Temperatur-Zeit-Bereich ergaben erste Näherungen des Dichte- und Härteverlaufs. Damit wurde eine eingeschränkte Auswahl weiterer Versuche vorgenommen. Die auf Basis der statistischen Versuchsplanung erstellten Regressionsgleichungen sind für die qualitative bzw. halbqualitative Beschreibung der Zusammenhänge zwischen Prozesseinflussgrößen geeignet. Eine quantitative Modellierung des Sinterprozesses basiert in der Arbeit auf mathematisch-physikalischen Gleichungen.

#### Dichte

Die Dichte von gesinterten Stählen und MMCs ist einerseits abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Stahl-Keramik-Verbundes sowie von Sintertemperatur und -zeit. Andererseits besitzen Sinteratmosphäre und Stahlpartikelgröße eine nicht zu vernachlässigende Rolle für die Dichte der Sinterkörper. Die Sorte des Keramikpulvers als Mg-PSZ grob und fein hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Dichte der Verbundwerkstoffe, während die feine Y-PSZ-Keramik infolge einer schmaleren und zu wesentlich kleineren Partikeln hin verschobenen Partikelgrößenverteilung höhere Dichte aufweist. Infolgedessen kann der Einfluss der Mg-PSZ-Partikelgröße beim Dichtevergleich von MMCs auf Basis der definierten Stahlchargen vernachlässigt werden.

Nachfolgend werden die Ergebnisse zu genannten Einflussgrößen detaillierte diskutiert.

#### Sintertemperatur

Die Temperatur übt einen wesentlichen Einfluss auf den Sinterprozess aus, indem ihre Zunahme eine Beschleunigung von Diffusionsprozessen und dementsprechend schnellere Partikelvereinigung hervorruft. Die Steigerung der Sintertemperatur ist durch die Solidustemperatur  $T_{sol}$  begrenzt, da oberhalb dieser Temperatur Flüssigphasensintern mit Formverlust der Probe stattfindet. Die untersuchten Chargen des Stahltyps 1.4301 wiesen entsprechend der Berechnungen mit dem Programm FactSage® verschiedene  $T_{sol}$  aufgrund der geringfügigen Änderungen der chemischen Zusammensetzung, wie z. B. des C-, Cr- oder Ni-Gehalt auf. Die experimentell ermittelten optimalen Sintertemperaturen lagen

für die Charge 0312 bei 1350°C, für die Charge 0353 bei 1420°C, für die Charge 0363 bei 1390°C und für die Charge 0387 bei 1380°C nahe bei  $T_{sol}$ . Bei diesen Temperaturen erfolgte für Stähle und MMCs mit bis zu 10%  $ZrO_2$  eine Verdichtung bis zu 97% relativer Dichte. Diese Werkstoffe erreichen eine maximale Dehnung bei höchster Zugfestigkeit. Die sogenannte optimale relative Temperatur  $T_{rel}^{opt}$ , die das Verhältnis zwischen optimaler Sintertemperatur und Liquidustemperatur darstellt, lag abhängig von der Stahlcharge im Bereich von 0,95 bis 0,98 grenznah bei der Solidustemperatur der Stähle.

Die Verbundwerkstoffe mit 30%  $ZrO_2$  haben bei  $T_{rel}^{opt}$  keine vollständige Verdichtung gezeigt, da die MMCs mit hohem Keramikanteil bei Temperaturen nahe der Sintertemperatur der reinen Keramik gesintert werden sollen [51].

## Sinterzeit

Die Sinterzeit ist für den Ablauf der Diffusionsprozesse und für die damit einhergehende diffusionsgesteuerte Verbindungsbildung der Pulverpartikel verantwortlich. Bis zu einer Sinterdauer von etwa 10 min, im Stadium der Brückenbildung, nimmt die Verdichtungsgeschwindigkeit von hohen Werten sehr schnell ab, während sie sich dann mit weiterer Zeitdauer infolge stark verringernder Porendichte rasch verlangsamt und sich ab Zeiten von etwa 1 h auf niedrigem Niveau nur noch sehr langsam weiter verringert - Bild 6.46. Die Sinterversuche bei hohen Temperaturen ( $\geq 1420^\circ\text{C}$  für Charge 0353) sind somit nach Sinterzeiten von 2 h nahezu abgeschlossen. Damit ist dann etwa ein Optimum sowohl hinsichtlich vorteilhafter Werkstoffeigenschaften als auch des Herstellungsaufwand erreicht.

## Sinteratmosphäre

Mit dem Sintern unter Vakuum wird die höchste Werkstoffdichte im Vergleich zum Sintern unter Argon- und Stickstoffatmosphäre erreicht. Das resultiert daraus, dass in den Poren praktisch keine Gasmoleküle vorhanden sind und damit das Schrumpfen der Poren erleichtert ist. So besitzt der Werkstoff nach dem Vakuumsintern feine Poren mit hohem Formfaktor. Der Nachteil des Vakuumsinterns liegt allerdings in der Abdampfung von Legierungselementen der Stahlmatrix wie C und Mn, welche sowohl die Austenitstabilität als auch die charakteristischen Temperaturen der Martensitumwandlung ( $M_s$ ,  $M_f$ ) und schließlich die damit verbundenen mechanischen Eigenschaften beeinflussen.

Das Sintern unter Inertgasatmosphäre mit Argon bewirkt im Vergleich zum Vakuumsintern keine signifikante Abdampfung von C (ca. 0,02 Ma.-%). Die Poren sind fein und weisen einen großen Formfaktor auf. Die Sinterversuche unter Argon mit dem Stahl 0363 haben gezeigt, dass beim Überschreiten des  $T_{sol}$ -Niveaus eine Dichteabnahme um ca. 1% infolge Porenwachstums stattfindet. Im Fachschrifttum wird ein solcher Effekt beim Sintern unter Gasatmosphäre beschrieben, indem im Endstadium des Sinterns die Beseitigung der Restporosität durch den Gasgehalt erschwert ist [71]. Der Gasdruck steigt mit der Abnahme des Porendurchmessers. So wird das Verdichtungsbestreben durch den Druck im Poreninneren vermindert, so dass eine Restporosität erhalten bleibt. Wenn das Gasabspalten im Werkstoff stattfindet, kann der Druck in den Poren so stark zunehmen, dass sie sich etwas aufblähen und die Dichte wieder abnimmt [77].

Die Sinterversuche unter Stickstoffatmosphäre führten zur homogenen Aufstickung des Stahls und zum Vorhandensein größerer Poren gegenüber jenen, die nach dem Sintern unter anderen Atmosphären beobachtet wurden. Der Grund dafür ist, dass der Stickstoff die



Bildung von Chromnitrid  $\text{Cr}_2\text{N}$  bewirkt, das die Verdichtungsneigung beim Sintern vermindert [87]. So zeigten die Untersuchungen des gesinterten Zustandes eine Perlitbildung, bestehend aus Lamellen von  $\text{Cr}_2\text{N}$  und Ferrit. Ein solches Gefüge trägt nach Literaturangaben zur Abnahme der Korrosionsbeständigkeit und der Zunahme der Festigkeit des Werkstoffes bei [26], die mittels Härtemessungen in dieser Arbeit vgl. Kapitel 6.1.2 nachgewiesen wurde. So gesehen ist die Anwendung einer reinen Stickstoffatmosphäre für die untersuchten Stähle und MMCs ungeeignet.

Darüber hinaus gibt die Argonatmosphäre optimale Bedingungen für das Sintern von TRIP-Matrix-Compositen in Bezug auf die Verdichtung des Werkstoffes beim Sinterprozess und auf die Beibehaltung der vorgegebenen chemischen Zusammensetzung, was mit den Literaturangaben übereinstimmt [40].

## 6.8.2 Werkstoffabhängige Einflussgrößen

### Einfluss von $\text{ZrO}_2$

Der Composite-Werkstoff stellt eine bimodale Pulververteilung, bestehend aus grobem sphärischen Stahlpulver und kleinem formlosen Keramikpulver dar, was dementsprechend die Packungsdichte des Composite-Pulvers [106] und seine Sinterdichte signifikant beeinflusst. Die Ergebnisse der Modellierung haben gezeigt, dass die Verdichtungsrate bei Sinterzeiten ab etwa 1 h kaum noch vom  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt abhängt (Bild 6.47).

Der deutliche Größenunterschied der Stahl- und  $\text{ZrO}_2$ -Pulverpartikel zwischen beiden Phasen bewirkt die Agglomeratbildung der Keramik in Hohlräumen der Stahlmatrix. Dabei weisen die einzelnen Keramikteilchen eine schlechte Anbindung untereinander auf, was auf andere Sinterbedingungen der reinen Keramik zurückzuführen ist.

### Phasenzusammensetzung der Stahlmatrix

Die Stahlpulverchargen wiesen im angelieferten Zustand signifikante Unterschiede der chemischen Zusammensetzung auf, die entsprechende Auswirkungen auf die Austenitstabilität und auf die Phasenzusammensetzung zur Folge haben. Die Charge 0312 besitzt stabilen Austenit mit geringem Ferritanteil. Der hohe Anteil von Chrom und Nickel in der Charge 0312 bewirkt die Bildung der intermetallischen  $\sigma$ -Phase aus  $\delta$ -Ferrit während des langsamen Abkühlens im Temperaturbereich von  $600^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$ . Entsprechend der Fachschrifttum werden die Werkstoffeigenschaften infolge Ausscheidung dieser Phase verschlechtert [117]. Durch Entziehen von Chrom aus der Matrix werden die Korrosionseigenschaften ungünstig beeinflusst. Die Wärmebehandlung des Werkstoffes bei  $1100^\circ\text{C}$  während 30 min hat die unerwünschte  $\sigma$ -Phase in Lösung gebracht und das abschließende Abschrecken in Wasser unterdrückt die Neuphasenbildung.

Die weiteren Chargen 0353 und 0363 des Stahls 1.4301 wiesen im unter Argon bzw. Vakuum gesinterten Zustand nadelförmigen  $\alpha$ -Martensit und Martensit infolge Probenpräparation am metallographischen Schliff auf. Das von Schleifmartensit freie Gefüge kann man mit zusätzlicher Bearbeitung durch elektrolytisches Polieren bzw. Vibrationspolieren erzielen.

Die Bildung von  $\alpha$ -Martensit erfolgt so, dass zunächst die Umwandlung des Austenits bei Erwärmung auf Sintertemperatur in Ferrit stattfindet, wobei mit höherer Temperatur der umgewandelte Ferritanteil steigt. Da die Bildung von Ferrit mit der Verarmung von

Legierungselementen in austenitischen Bereichen abläuft, wandelt dieser Austenit mit dem Abkühlen in  $\alpha$ -Martensit um. Die Voraussetzung dafür ist, dass die  $M_s$ -Temperatur für diesen Stahl bei Raumtemperatur liegt.

### Phasenzusammensetzung von $\text{ZrO}_2$ nach dem Sintern

Beim Sinterprozess ist mit einer chemischen Destabilisierung zu rechnen. Die Verunreinigungen entziehen dem tetragonalen Kristall den Stabilisator und bilden mit ihm die Verbindungen, was einen erhöhten Monoklinenanteil zu Folge hat. In [31] wurde eine ähnliche destabilisierende Wirkung von  $\text{SiO}_2$  beobachtet. Dabei nimmt an der chemischen Reaktion der Keramikstabilisator teil, indem Mg aus Keramikpartikeln an die Phasengrenzen Stahl/Keramik diffundiert, wodurch sich Spinell- und Silikatphasen bilden. Der hohe Mn-Gehalt in der Stahlmatrix behindert die Keramikdestabilisierung. Das mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  teilstabilisierte  $\text{ZrO}_2$  weist im Gegensatz zu Mg-PSZ einen geringen Anteil an monokliner Phase auf. Die langsamere Zersetzungsgeschwindigkeit ist durch die Stabilisierung mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  erreicht worden, was mit dem geringeren Diffusionskoeffizienten der Yttrium-Ionen verbunden ist.

Die Auswahl der Sinteratmosphäre spielt bei dem Restsauerstoffgehalt eine Rolle. Darüber hinaus ist Sintern von MMCs unter Vakuum aus der Sicht der Beibehaltung metastabiler keramischer Phase günstig, verursacht aber das Abdampfen von Kohlenstoff und Mangan aus der Stahlmatrix.

### 6.8.3 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften werden von der Kombination der verschiedenen Effekte beeinflusst, deren Wirkung schwierig zu trennen ist: Sowohl die der Gefügebestandteile und ihrer Anteile und Korngrößen als auch die der Porenanteile und -morphologien. Die gesinterten Werkstoffe haben gemeinsam Zunahme der Zug- und Druckfestigkeit sowie Dehnung mit steigender Dichte gezeigt, was mit Literaturergebnissen übereinstimmt [114].

Das MMC2.5 auf Basis der Stahlcharge 0312 erreicht mit einer relativen Dichte von 98,3% eine Zugfestigkeit von 546 MPa, eine Streckgrenze von 168 MPa und eine Bruchdehnung von 20%. Aufgrund der Abweichung in der chemischen Zusammensetzung vom Standardstahl AISI 304 und einem daraus folgenden Verlust an Austenitmetastabilität, weisen die MMCs auf Basis dieser Charge keine TRIP-Umwandlung und damit verbunden keine hohe Plastizität auf. Damit spielt die Anwesenheit der spröden  $\sigma$ -Phase im Gefüge von Verbundwerkstoffen eine ungünstige Rolle.

Die optimale Sintertemperatur für die Charge 0353 liegt bei ca. 1420°C, bei der die hohe Dichte infolge einer relativ kleinen Porenfläche in Kombination mit hohem Porenformfaktor und maximalen Zugeigenschaften der Stahlmatrix erreicht worden ist. Mit einer gewissen Streuung der Mittelwerte liegen die Eigenschaften von MMCs mit bis zu 5%  $\text{ZrO}_2$  ungefähr auf gleichem Niveau. Der höhere Anteil an spröder Keramikphase von bis zu 30% bewirkt nach dem Sintern bei der für andere MMCs (bis zu 10%  $\text{ZrO}_2$ ) optimalen Sintertemperatur eine Abnahme der Zugfestigkeit.

Der Stahl auf Basis der Charge 0363 weist bei der Sintertemperatur von ca. 1390°C die höchste Dichte in Kombination mit einem relativ hohen Porenformfaktor und kleiner Porenfläche auf. Es ergibt sich eine hohe Zugfestigkeit von 613 MPa, eine Streckgrenze von 211 MPa und eine Bruchdehnung von 64%. Das Stahlgefüge besteht dabei aus den



beiden Phasen - Austenit und Ferrit. Die gesinterten MMCs mit 10% Mg-PSZ auf der Basis der Stahlcharge 0363 weisen im Vergleich mit gesintertem undotiertem Stahl eine um ca. 20% höhere Streckgrenze bei der maximalen Dichte von 96,7% auf, was auf die Teilchenverfestigungsmechanismen zurückzuführen ist.

Das Bruchverhalten von MMCs mit bis zu 5%  $\text{ZrO}_2$  nach der Zugbeanspruchung wurde von der Dichte und der damit verbundenen Festigkeit und Plastizität beeinflusst. So weisen die MMCs mit bis zu 7% Restporosität ein duktiles Bruchverhalten auf, welches nach dem Entstehungsmechanismus und der Koaleszenz von Mikroporen entstanden ist. Der Bruch läuft an den Korngrenzen nahe den Restporen im Stahl bzw. nahe der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel in MMCs ab. Dieser Effekt lässt sich damit erklären, dass infolge der mechanischen Beanspruchung des porösen Werkstoffs eine inhomogene Verteilung der Spannungs- und Deformationsfelder stattfindet. Die Spannungen lokalisieren sich mit größerer Wahrscheinlichkeit im Übergangsbereich zwischen Korngrenze und Pore, da der Radius dort minimal ist. Mit steigender Sintertemperatur und Verlängerung der Sinterzeit erfolgt bis zu einem gewissen Grad die Verdichtung des Werkstoffes unter Eliminierung der Porosität. Im Endstadium des Sinterprozesses, wenn nur die geschlossenen Poren im Gefüge vorhanden sind, reißen die interkristallinen Poren von den Korngrenzen ab und es entstehen dabei intrakristalline Poren. Der Nachteil der intrakristallinen Poren besteht darin, dass sie aufgrund der geringen Aktivierungsenergie für die Volumendiffusion entweder anzahlseitig reduziert oder verkleinert werden können. Vorteilhaft ist, dass die intrakristallinen Poren kugelförmig vorliegen können. Kugelförmige Poren weisen geringere Spannungskonzentration und damit verbunden geringere Neigung zur Kerbbildung auf.

#### 6.8.4 Ultraschall- und Widerstandsmessung

Auf der Grundlage von Ultraschalluntersuchungen wurden die gesinterten Verbundwerkstoffe über den Einfluss der Porosität auf die Zugfestigkeit zerstörungsfrei analysiert. Auf Basis von experimentell ermittelten Größen, wie z. B. E-Modul und Dichte, wurde der  $m$ -Wert errechnet, der ein Maß für die innere Kerbwirkung der Poren darstellt. Mit höherer Sintertemperatur und längerer Sinterzeit sind die Porenform kugelähnlicher und die  $m$ -Werte kleiner, da gleichzeitig höhere Zugfestigkeits- und Bruchdehnungswerte vorliegen.

Die über den Zusammenhang der Härte des Werkstoffes und seiner relativen Dichte aufgestellte Gleichung zeigte eine gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Zugfestigkeitswerten, was eine Vermeidung des üblichen Zugversuches zulässt.

Die Widerstandsmessung im Laufe des Sinterns lässt eine qualitative Aussage bezüglich der ablaufenden Prozesse, wie Phasenumwandlung bzw. Porositätsabnahme zu. Der bei RT berechnete spezifische Widerstand enthält mittels zerstörungsfreier Methoden weitere Information zu den physikalischen Eigenschaften des gesinterten Gutes.

#### 6.8.5 Modellierung

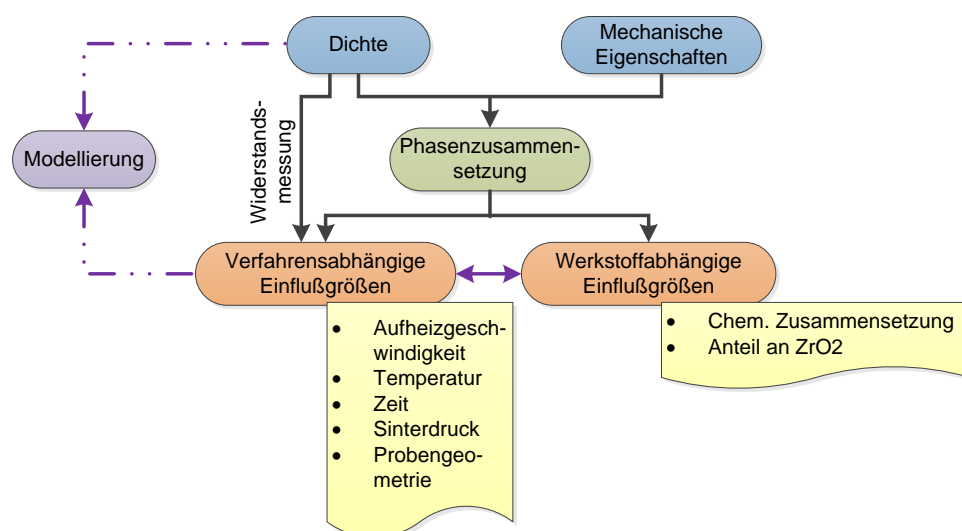
Trotz der nur wenigen zur Verfügung stehenden experimentellen Daten vermittelt das reaktionskinetische Modell zum konventionellen Sintern einen schlüssigen Gesamtzusammenhang, wie er für Prozesse, die vorzugsweise diffusionsgesteuert ablaufen, charakteristisch ist. Der Ablauf der Verdichtungsgeschwindigkeit beim isothermen Sintern ließ das Werkstoffverhalten abhängig von Temperatur und Dichte sowie vom  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt zusam-

menhängend darstellen. Diese Ergebnisse können darüber hinaus die Grundlage zur Planung weiterer Versuche bilden.

Höhere Sintertemperaturen tragen zum schnelleren Ablauf der Diffusionsprozesse bei, während längere Sinterzeiten ihren vollständigen Ablauf gewährleisten. Die optimale Sinterzeit liegt bei 1 h bis 2 h, wobei sich die Verdichtungsgeschwindigkeit verlangsamt.

## 7 Konduktives Sintern

Die Untersuchungen zum konduktiven Sintern des Verbundwerkstoffes sind analog denen zum konventionellen Sintern vorgenommen worden (Bild 7.1). Die Kinetik des Verdichtungsprozesses wurde entsprechend der Messergebnisse zum elektrischen Widerstand und zum Strom analysiert, da der Widerstand infolge des Abtastproblems aus zwei verfälschten Signalen ermittelt wurde und der Strom diesen Nachteil nur zur Hälfte besitzt. Nichts desto trotz stellt der elektrische Widerstand eine werkstoffimmanente Eigenschaft dar, die zur quantitativen Beurteilung und Werkstoffcharakterisierung grundsätzlich besser geeignet ist. Bei den verfahrensabhängigen Einflussgrößen wurden zusätzlich noch Sinterdruck sowie die Probengeometrie untersucht. Da aufgrund von konstruktiven und physikalischen Besonderheiten der Sinterprozessart die Dichte und mechanische Eigenschaften von gesinterten Proben größeren Schwankungen über den Querschnitt unterliegen, spielt eine möglichst homogene Temperaturverteilung im Sintergut eine wichtige Rolle. Daher bestand bei diesem Sinterverfahren die Aufgabe darin, die Temperaturverteilung, abhängig vom  $\text{ZrO}_2$ -Anteil und von der Probengeometrie, durch eine geeignete Modellierung vorab rechnerisch abzuschätzen. Die Treffsicherheit des aufgestellten Modells wurde anhand einiger relevanter Beispiele überprüft.

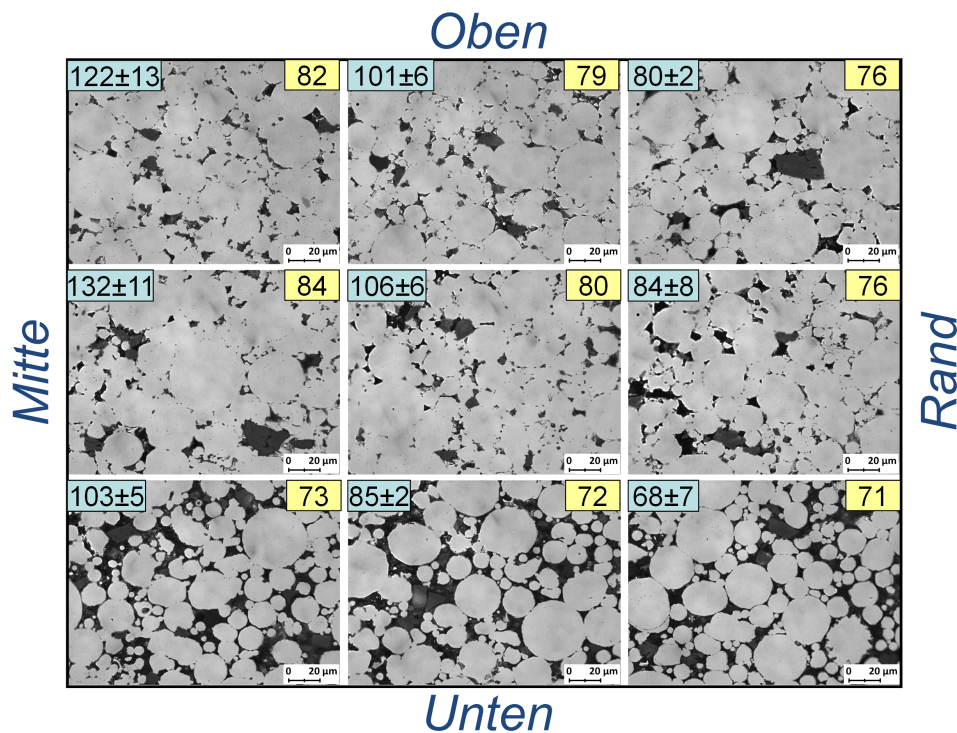


**Bild 7.1:** Flussdiagramm zur Ergebnisdarstellung beim konduktiven Sintern.

## 7.1 Verfahrensabhängige Einflussgrößen

### 7.1.1 Werkzeugoptimierung

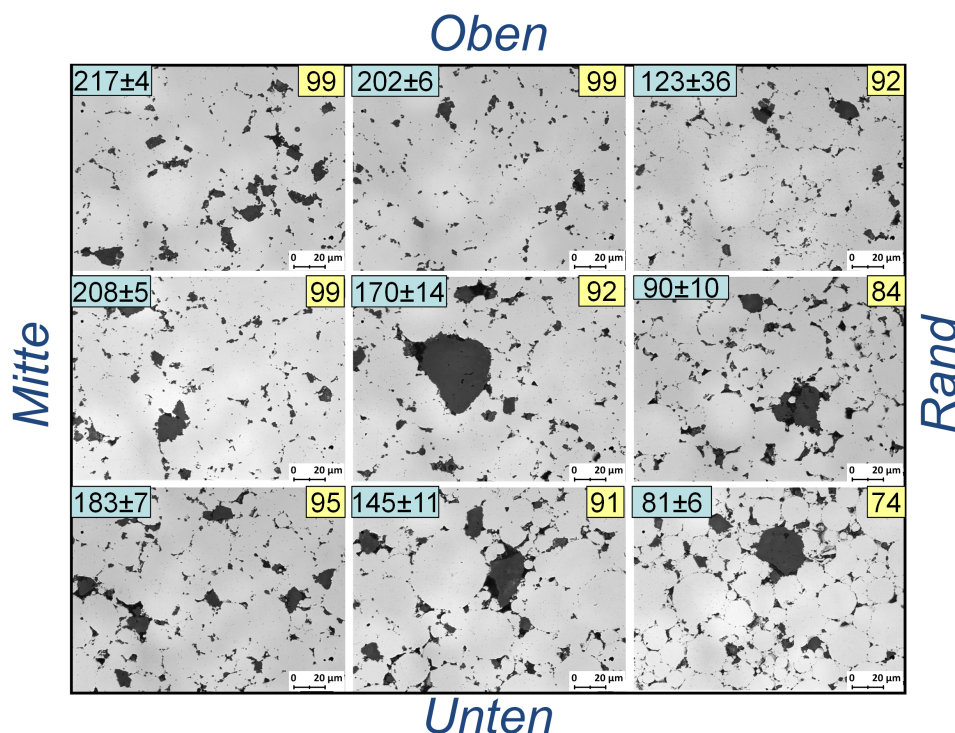
Die in Probenmitte und an der Stirnfläche des Sintergutes platzierten Thermoelemente haben auf deutliche Temperaturunterschiede aufmerksam gemacht und gezeigt, dass sie ungünstige Auswirkungen auf Dichteverteilung und Festigkeitseigenschaften ausüben. Ein Beispiel des Gefügeprofils der gesinterten Probe über den Probenradius sowie über die Probenachse ist dem Bild 7.2 zu entnehmen. Es ist zu sehen, dass wegen der Temperaturunterschiede infolge Wärmeableitung durch die obere und besonders die untere Pressplatte des Werkzeugs sowie durch die Keramikmatrize das inhomogene Gefüge und die inhomogenen Eigenschaften entstehen. Die bessere Qualität des Sintergutes entspricht in diesem Fall der mittleren horizontalen Schicht infolge des dort höheren Temperaturniveaus.



**Bild 7.2:** Gefüge über ein Viertel des MMC5 mit  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ , gesintert ohne Graphitwärmeisolation (in jedem Gefügebild befinden sich links oben der HV10-Wert und rechts oben die relative Dichte) bei der Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  während der Dauer von 6 min.

Unter dem Einfluss dieser Ergebnisse erfolgte eine Modifikation des Werkzeuges. Um die Wärmeverluste von den Probenstirnflächen durch die Stempel zu verringern, wurden Graphitplatten zur thermischen Isolierung dazwischen gelegt. Da Graphit eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit und eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzt, wird einerseits der Stromfluss nicht behindert und andererseits der Wärmeverlust an die Stempel minimiert. Um eine Aufkohlung der Probe durch die Graphitplatten zu vermeiden, ist eine Tantal-Folie bei jedem Versuch zwischen zu sinterndes Pulver und Stempel gelegt worden. Die höhere elektrische Wärmeleitfähigkeit wurde z. T. durch den Einsatz von Stempeln aus besonderem TZM-Werkstoff auf Basis der Molybdän-Legierung mit Zulegierung von Ti und Zr (Fa. PLM GmbH & Co. KG, Deutschland) gegenüber Stahlwerkstoff erreicht.

Durch Verbesserung der Sinterbedingungen wurden die relative Dichte und Makrohärte der Proben erhöht, was ein insgesamt homogeneres Gefüge zu Folge hatte (Bild 7.3). Die Auswirkung der Graphitplatten zwischen den Stempeln und der Probe sowie der BN-Beschichtung der Keramikmatrize auf das Sintergut wurde mittels Mikrosondeanalyse untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass dank einer eingelegten Tantal-Folie die Kohlenstoffdiffusion nur in eine Schichttiefe von ca. 100  $\mu\text{m}$  erfolgte. Der Stickstoffgehalt wurde nur in einer Randzone von 4  $\mu\text{m}$  erhöht. Der andere Grund der verminderten Wechselwirkung mit dem Werkzeug bzw. BN-Spray lag auch in den kurzen Haltezeiten bei Sintertemperatur. Die nachfolgenden Ergebnisse wurden auf Basis der mit dem optimierten Werkzeug durchgeführten Versuche erzielt.



**Bild 7.3:** Gefüge über ein Viertel des MMC5 mit  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ , gesintert mit Graphitwärmeisolation (in jedem Gefügebild befindet sich links HV10 und rechts die relative Dichte) bei einer Temperatur von 1100°C während der Dauer von 6 min.

### 7.1.2 Sinterdruck

Der konduktive Sinterprozess erfolgt unter Anlegung einer elektrischen Spannung an die Stirnflächen des zu sinternden Probezylinders. Bild 7.4 stellt die experimentellen Ergebnisse zur Bestimmung des erforderlichen Vorsinterdrucks dar, bei dem der konduktive Sinterprozess beginnt. Es wurde eine Erhöhung des Vorsinterdrucks in 5 MPa-Stufen bis auf 40 MPa vorgenommen. Dabei zeigte sich, dass ein nennenswerter Stromfluss und damit die gewünschte Joul'sche Erwärmung zur Erzeugung eines hinreichend raschen Temperaturanstiegs erst ab einem Vorverdichtungs-Mindestdruck von 40 MPa erreicht wird. Erst ab diesem Druck war der Pulverrohling soweit vorverdichtet, dass sich hinreichende elektrische Leitfähigkeit einstellte. Der Vorsinterdruck betrug deshalb bei den weiteren durchgeführten Versuchen stets mindestens 40 MPa.

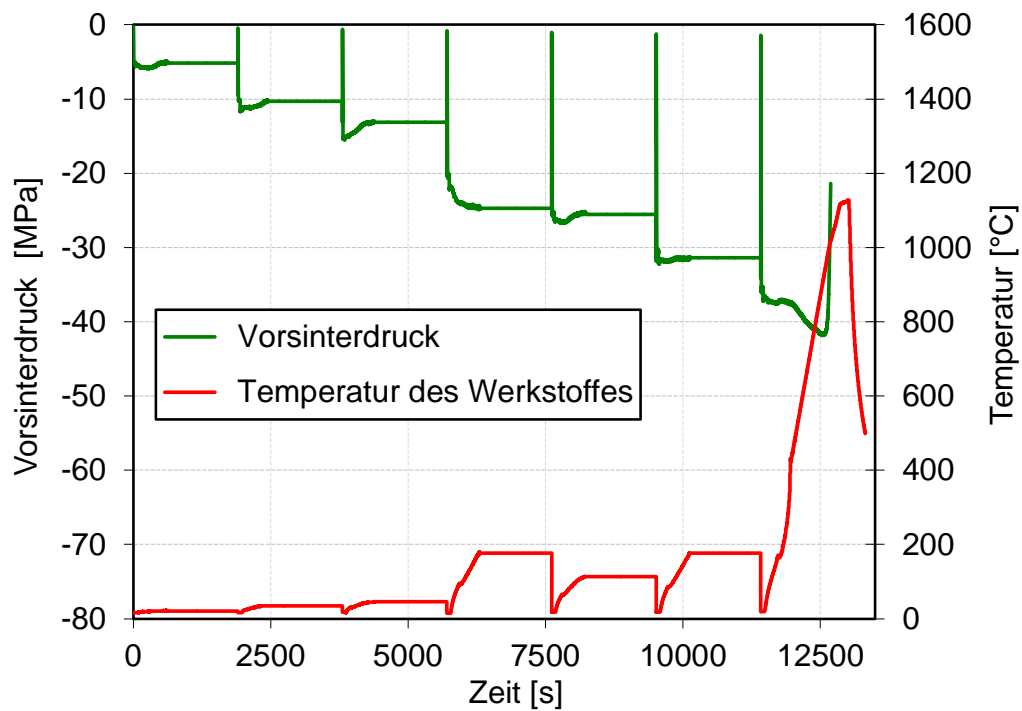


Bild 7.4: Bestimmung des optimalen Vorsinterdrucks beim Sintern des MMC5 mit  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ .

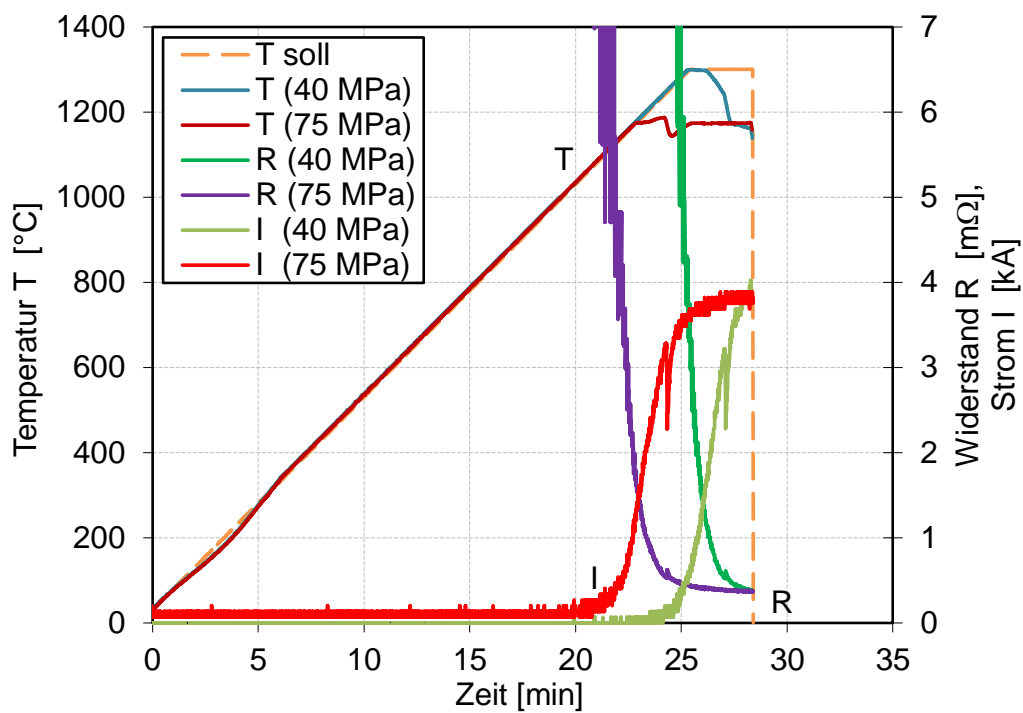
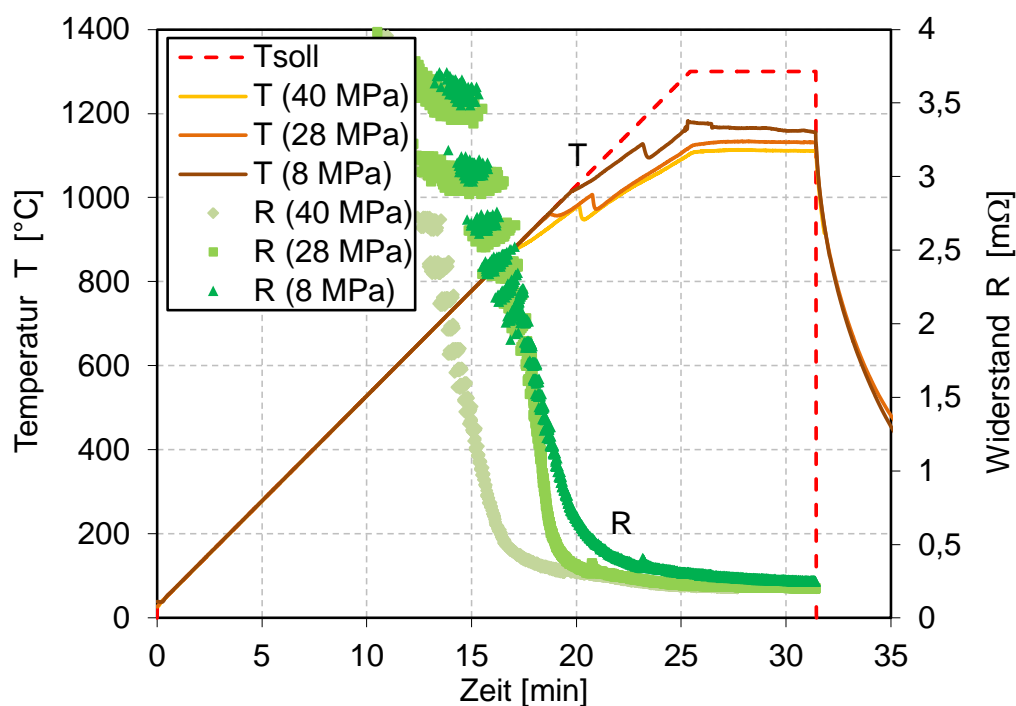


Bild 7.5: Widerstandsverlauf für MMC20 mit  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$  in Abhängigkeit vom Vorsinterdruck, gesintert bei einem Sinterdruck von 15 MPa und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min (Charge 0312).

Mit einem weiter ansteigenden Vorsinterdruck erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit und damit erhöht sich auch der Stromfluss - bei Konstanthaltung der Speisespannung - und es verringert sich die Zeit für das Erwärmen des Sintergutes. Infolgedessen führt eine Erhöhung des Vorsinterdrucks von 40 MPa auf z. B. 75 MPa zu einer entsprechend rascheren Verringerung des Widerstands beim Sintern (Bild 7.5) und ergibt insgesamt bessere Dichte- und Makrohärtewerte. Einerseits befreit der höhere Druck die Partikeloberfläche bereits eher von oxidischen Belägen, so dass sich schneller mehr Kontaktstellen zwischen den Partikeln bilden können. Und andererseits übt der Vorsinterdruck bis zur Erreichung der Sintertemperatur Einfluss auf die plastische Deformation aus, indem er den Verdichtungsvorgang beschleunigt. Bei dem niedrigeren Sinterdruck von 40 MPa ist es vorteilhaft, dass durch den zunächst höheren elektrischen Widerstand eine höhere Sintertemperatur erreicht wird, die die Diffusionsprozesse beschleunigt, aber wegen nur kurzer Sinterzeit keinen großen Einfluss darauf hat. Die vorgegebene Solltemperatur von 1300°C ließ sich infolge begrenzter elektrischer Leistung nicht ganz erreichen. Abhängig vom  $\text{ZrO}_2$ -Anteil, von Vor- und Sinterdruck, sowie von Aufheizgeschwindigkeit und Temperaturprofil steuert der Probenwiderstand die Sintertemperatur.



**Bild 7.6:** Widerstandsverlauf für MMC5 mit  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$  mit variiertem Sinterdruck, gesintert bei Vorsinterdruck von 40 MPa und Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min (Charge 0312).

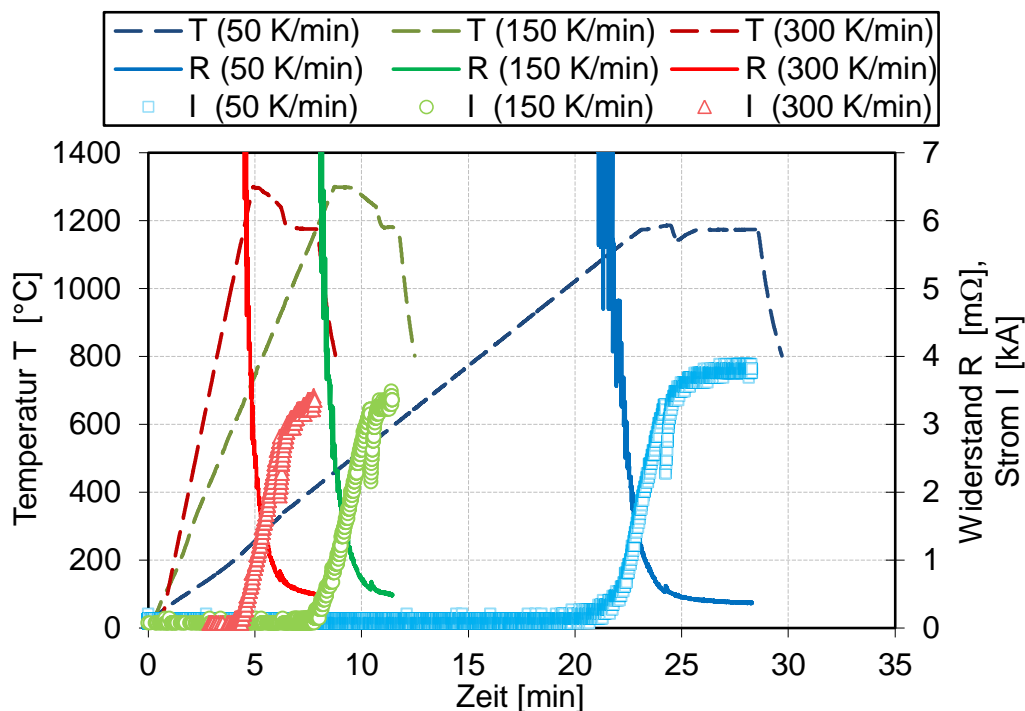
Der elektrische Widerstand der zu sinternden Probe am Ende des Versuchs - bevor die Probe abgekühlt wird - drückt sich in Abhängigkeit vom Vorsinterdruck im spezifischen elektrischen Widerstand bzw. im durch die Probe fließenden Strom aus, wobei bei einem höheren Druck erwartungsgemäß geringere Widerstandswerte als bei einem niedrigeren erreicht werden. Die Wirkung des Sinterdrucks entspricht demselben Prinzip: Mit zunehmendem Druck nimmt der elektrische Widerstand früher ab und es ergibt sich eine



längere Verweildauer im letzten Sinterstadium (Bild 7.6). Infolge des geringeren Druckes von 8 MPa stellt sich, wie vorausszusehen ist, ein etwas größerer elektrischer Widerstand ein. Der Soll-Temperaturverlauf wird allerdings in allen Fällen infolge begrenzter Anlagenleistung nicht erreicht. Das ist letztlich bedingt durch das Abfallen des elektrischen Widerstands bis auf einen Wert, bei dem der Stromfluss so weit ansteigt, dass die Speisenspannung durch die Leistungsbegrenzung nicht mehr gehalten wird. Dieser Zustand war immer dann erreicht, wenn der Widerstand auf einen Wert von etwa  $0,5 \text{ m}\Omega$  abgefallen war. Man sieht sehr gut, dass etwa ab diesem Widerstandswert die gemessene Temperatur, deren Unterschied zur Solltemperatur als Regelabweichung herangezogen wird, dem vorgegebenen Verlauf nicht mehr folgen kann und der Temperaturanstieg hinter dem der Vorgabe etwas zurückbleibt. Dass die Sintertemperaturen der Proben mit dem niedrigen Sinterdruck von 8 MPa gegenüber jenen mit den höheren Drücken dann etwas größer ausgefallen sind, hängt ebenfalls mit dem elektrischen Widerstand zusammen. Denn infolge des größeren Widerstands wird der Widerstandswert von ca.  $0,5 \text{ m}\Omega$ , bei dem die Leistungsbegrenzung anspricht, erst bei etwas späteren Zeiten (ca. 20 min) erreicht. Unter diesen Bedingungen steht bis zum Erreichen der Leistungsgrenze der Anlage eine etwas längere Heizzeit zu Verfügung, infolgedessen die Temperatur noch ein Stück weiter entsprechend der Sollvorgabe ansteigen kann, bis auch dann der Ist-Verlauf der Vorgabe hinterherhinkt.

### 7.1.3 Aufheizgeschwindigkeit

Bild 7.7 zeigt den Zusammenhang zwischen Temperatur, Strom, Widerstand und Zeit.



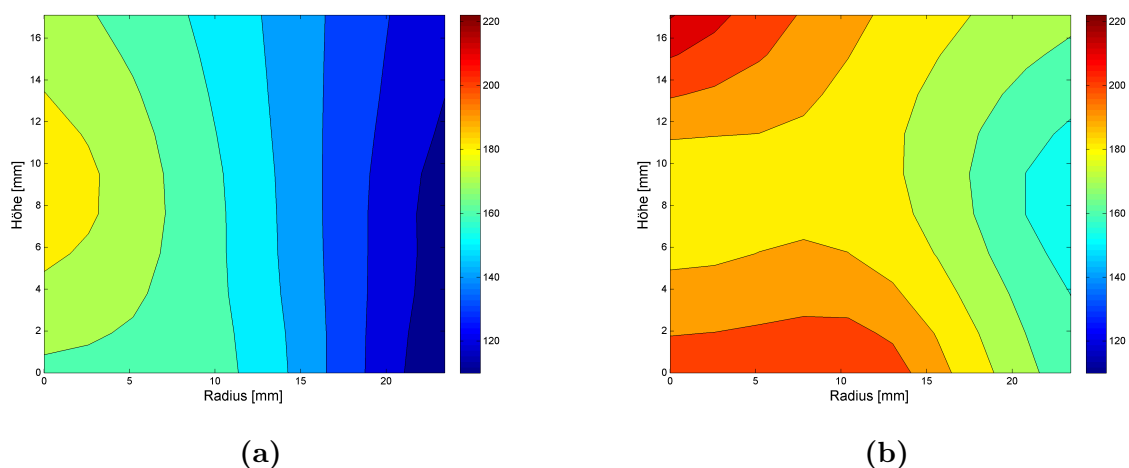
**Bild 7.7:** Widerstandsverlauf für MMC20 mit  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$  mit variierten Aufheizgeschwindigkeiten, gesintert bei Vorsinterdruck von 75 MPa und Sinterdruck von 15 MPa (Charge 0312).



Bei der Interpretation ist zu beachten, dass die Versuchsanlage mit tyristorgepulster 50 Hz Wechselspannung arbeitet und der elektrische Widerstand aus gemessener Wechselspannung und Wechselstrom ermittelt wurde. Dabei spiegeln die Widerstands- und Stromkurven den Sinterverlauf angemessen wider. Während der elektrische Widerstand infolge des diffusionsbedingten miteinander Verschweißens der Pulverpartikel zunächst rasch und kontinuierlich abnimmt, wächst umgekehrt der Stromfluss nach sigmoidalem Verlauf, wie es bei diffusionsgesteuerten und damit reaktionskinetisch bewertbaren Vorgängen stets mehr oder weniger ausgeprägt zu erwarten ist. Die Verläufe von elektrischem Widerstand und Strom verschieben sich mit der gemessenen Temperaturkurve. Mit Verringerung der Aufheizgeschwindigkeit verlängert sich die Aufheizdauer und die Diffusionsvorgänge bekommen mehr Zeit. Infolgedessen zeigt sich, dass sich die Eigenschaften des Sinterprodukts im Untersuchungsbereich in Richtung niedrigerer Aufheizgeschwindigkeiten bis herunter zu 50 K/min verbessern.

### 7.1.4 Sintertemperatur

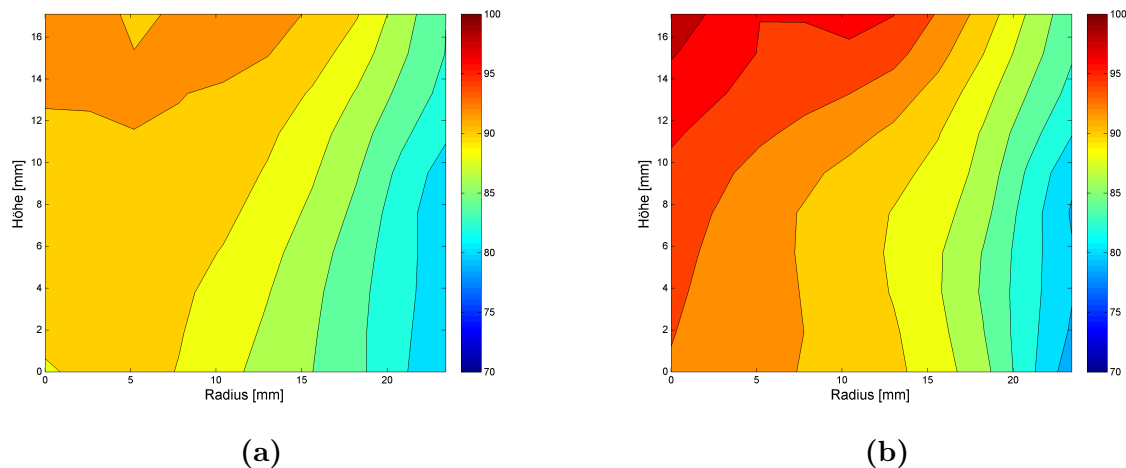
Die höhere Sintertemperatur bewirkt bei der Haltezeit von 3 min höhere Härte mit einer besseren Verteilung über den Probenquerschnitt, wie im Bild 7.8 gezeigt wird.



**Bild 7.8:** Härteverteilung (HV10) über ein Viertel des MMC5 mit  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ , gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 150 K/min während 3 min mit 40 MPa Vor- und Sinterdruck bei Temperatur von a) 1150°C und b) 1200°C.

### 7.1.5 Sinterzeit

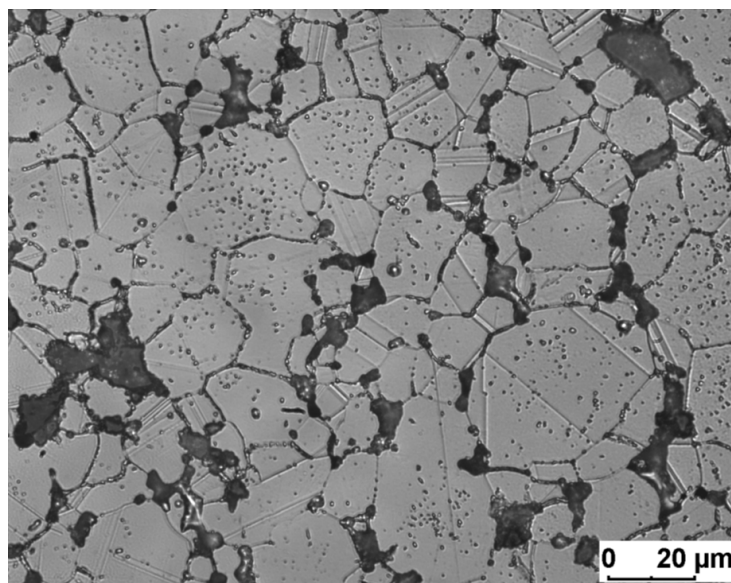
Die Verlängerung der Sinterzeit von 6 min auf 9 min bewirkt eine Zunahme der Dichte im gesamten Probenbereich (Bild 7.9). Diese Zunahme ist durch die längere Verweildauer beim letzten Sinterstadium bedingt. In diesem Stadium erfolgt das Sintern des Sinterkörpers allein auf Basis des elektrischen Widerstandes des Werkstoffs, da der Kontaktwiderstand zwischen den Pulverpartikeln vernachlässigt werden darf, und dabei kann die Dichte, entsprechend den Fachliteraturangaben, um bis zu 10% erhöht werden [107]. Das Dichteprofil nach einer Sinterzeit von 9 min zeigt, dass diese Zeit noch nicht ganz optimal für die Erreichung des homogenen Eigenschaftsprofils ist.



**Bild 7.9:** Dichteverteilung über ein Viertel des MMC20 (Charge 0312) mit  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ , gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei 1180°C mit 40 MPa-15 MPa (Vor- und Sinterdruck) während a) 6 min und b) 9 min.

### 7.1.6 Probengeometrie

Die Modellierungsergebnisse haben auf den Einfluss der Probenlänge hingewiesen, der experimentell unterstützt nachfolgend ausführlicher dargestellt wird.

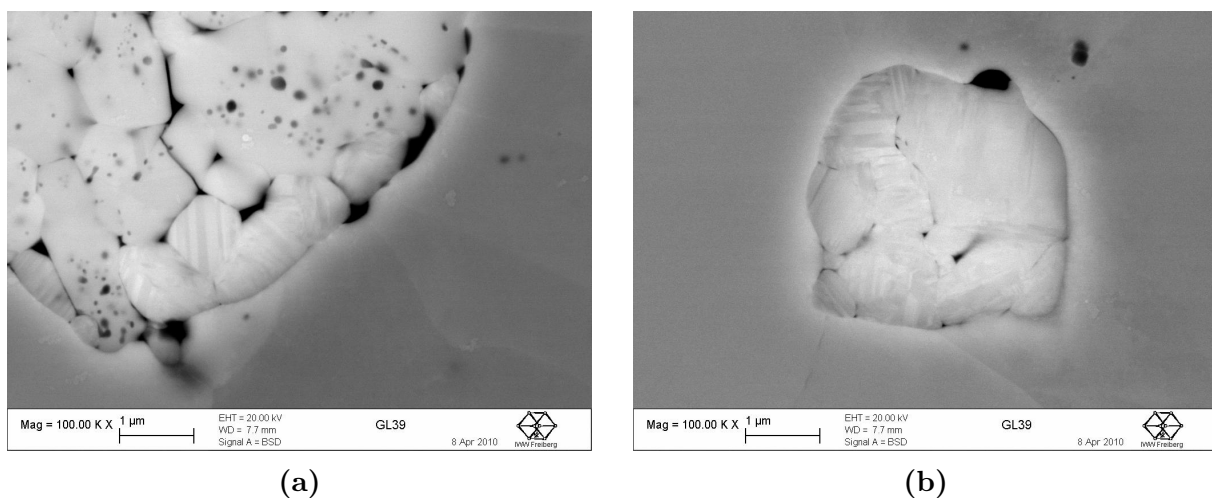


**Bild 7.10:** Gefügeaufnahme von MMC5 mit  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ , gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei mittlerer Temperatur von 1100°C während der Dauer von 11 min mit 40 MPa-15 MPa.

Eine metallographische Analyse der Gefügeaufnahme von dicht gesintertem MMC5 mit den Probenabmessungen  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$  ergab eine mittlere Korngröße von  $d_{50} = 9,6 \text{ μm}$  (Bild 7.10). Das Gefüge bilden die Ausgangspartikel des Stahls, so dass die Partikelgrenzen noch zu erkennen sind. Ein solches feinkörniges Gefüge ergibt sich:

- i) infolge des mechanischen Legierens, bei dem das Pulver zusätzlich zerkleinert wird,
- ii) wegen nur kurzer Verweildauer bei Sintertemperatur - ein wesentlicher Vorteil des konduktiven Sinterns und
- iii) aus den am Verdichtungsprozess beteiligten Rekristallisationsprozessen.

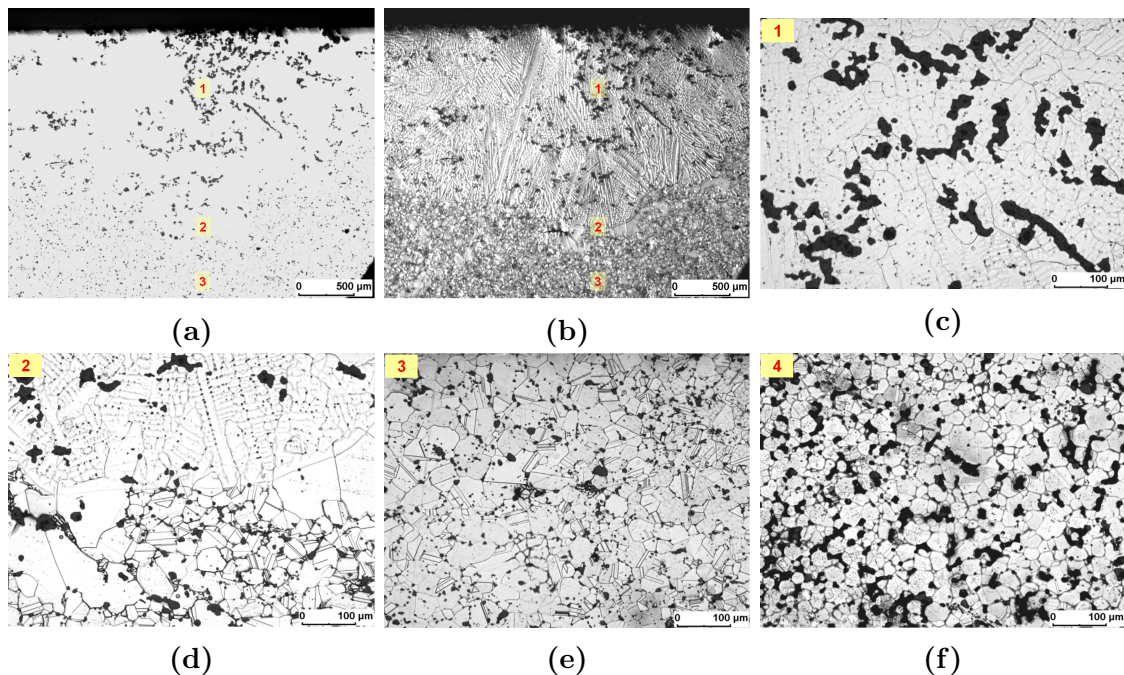
Bei der hohen REM-Vergrößerung ist eine gute Anbindung der  $\text{ZrO}_2$ -Teilchen mit der Stahlmatrix neben einzelnen Restporen zu erkennen (Bild 7.11). Die Keramikpartikel in großen Agglomeraten weisen lokal schlechte Ansinterung untereinander auf. Die monokline Phase mit typischen Zwillingen ist gut zu erkennen.



**Bild 7.11:** Anbindung der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel an Stahlmatrix (Charge 0312) nach dem Sintern von MMC5 bei  $1100^\circ\text{C}$  während 11 min bei 40 MPa-15 MPa.

Das Gefüge des bei  $1100^\circ\text{C}$  während einer Dauer von 5 min gesinterten MMC5 mit der Probenabmessung  $\varnothing 12 \times 50 \text{ mm}^2$  ist dem Bild 7.12 zu entnehmen. Die 1. Zone aus der Probenmitte zeigt dendritische Austenitkörner. Die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel sind zwischen austenitischen Dendriten z. T. in Form von großen gestreckten Agglomeraten angeordnet. In der 2. Zone liegen noch große Körner vor. In der 3. Zone fängt der Bereich mit kleinen Austenitkörnern an. Die 4. Zone befindet sich am Probenrand und an der Kontaktstelle mit dem Stempel. In dieser Zone liegt poröses Gefüge vor. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Stempels hat die Wärmeabfuhr verursacht.

Das Gefügeprofil hängt wesentlich vom Temperaturprofil in der Probe ab. Die höhere Temperatur liegt in Probenmitte vor, wo die Austenitkörner kristallisiert in Dendritenform vorliegen. Die Temperatur konnte in diesem Bereich die Schmelztemperatur erreichen, da die Versuchstemperatur von  $1100^\circ\text{C}$  nach einem Thermoelement im Probenrandbereich gesteuert wurde. Wo die Zonen in Nähe zu Stempel und Keramikonus aufgrund der Wärmeabfuhr eine niedrigere Temperatur besaßen, weisen sie poröse bzw. feinere Korngröße auf. Im Gegensatz zum Gefüge von MMC5 mit den Abmessungen  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$  (Bild 7.10), liegt das Gefüge bei der Probe mit  $\varnothing 12 \times 50 \text{ mm}^2$  in Probenmitte mit Korngrenzen vor während die Partikelgrenzen verschwunden sind.

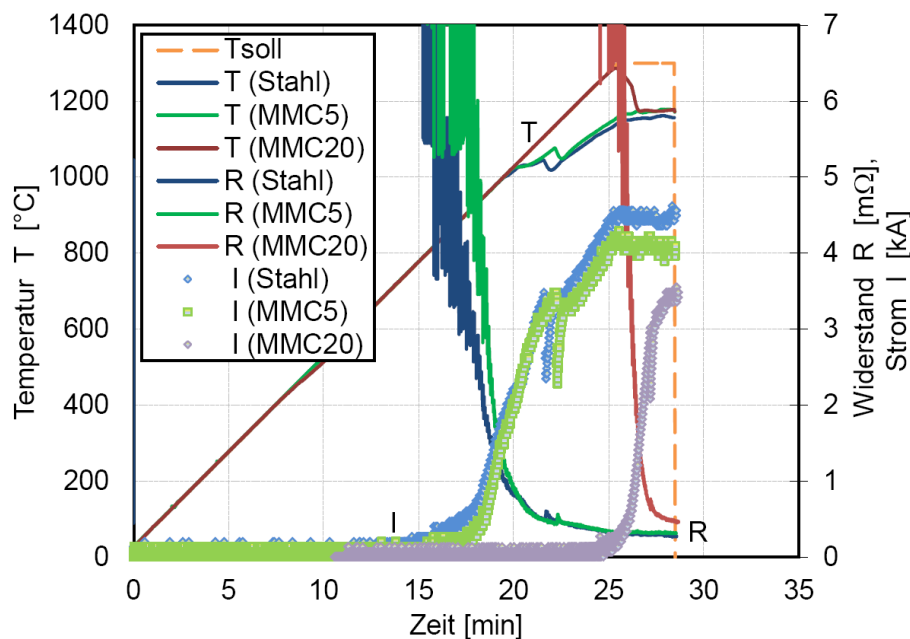


**Bild 7.12:** Gefügeentwicklung der bei 50 K/min/1100°C/5 min/40 MPa-40 MPa gesinterten MMC5 (Charge 0353) mit  $\varnothing 12 \times 50 \text{ mm}^2$ . 1 - Probenmitte; 2, 3 - Übergangsbereich zwischen Probenmitte und -rand; 4 - Probenrand und Stirnfläche mit Stempel.

## 7.2 Werkstoffabhängige Einflussgrößen

### 7.2.1 $\text{ZrO}_2$ -Anteil

Bild 7.13 zeigt den Abfall der Widerstandskurven während des Sinterprozesses in Abhängigkeit vom Anteil der nicht leitenden Phase in der zu sinternden Probe. Ein abnehmender  $\text{ZrO}_2$ -Anteil führt zu niedrigeren Werten des elektrischen Widerstands im Anfangsstadium des Sinterns, wo die Erwärmung des Pulvers zunächst an den Kontaktstellen der Partikel erfolgt. Es ist ein signifikanter Unterschied zwischen Proben mit 0 bzw. 5% und 20%  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt zu beobachten. Die Verläufe der Widerstandskurven von Stahl und MMC5 unterscheiden sich dagegen nur wenig. Die Proben mit hohem  $\text{ZrO}_2$ -Anteil von 20% erreichen eine Maximaltemperatur von reichlich 1300°C während bei den Varianten mit 0 oder 5%  $\text{ZrO}_2$  nur Temperaturen von maximal 1180°C gemessen wurden. So ein Temperaturunterschied ist die Folge eines Leistungsproblems der Anlage, die bei hinreichend niedrigem elektrischen Widerstand - wie er sich infolge des Sinterfortschritts insbesondere bei nur geringem (5%) oder keinem  $\text{ZrO}_2$ -Anteil (0%) - die zur Erzielung der Solltemperatur erforderliche Speisespannung nicht mehr aufrecht zu erhalten vermag. Auch dieser Aspekt zeigt indirekt, dass die MMCs, die nur einen geringen  $\text{ZrO}_2$ -Anteil (bis 5%) besitzen, einer früheren Verdichtung unterliegen.



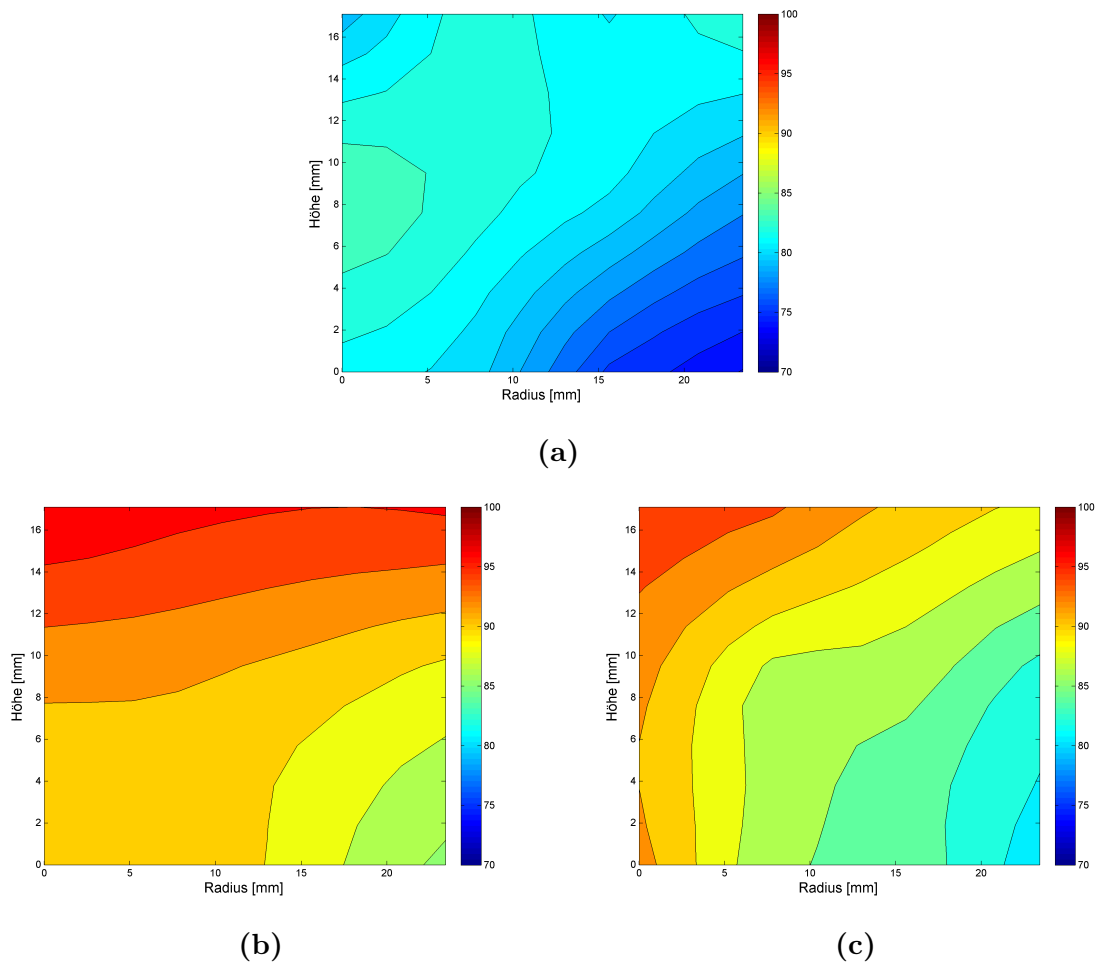
**Bild 7.13:** Einfluss des  $\text{ZrO}_2$ -Anteils auf den Widerstandsverlauf bei gleichen Sinterbedingungen und einem Vor- und Sinterdruck von 40 MPa-15 MPa mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min (Stahlcharge 0312, Probengeometrie  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ ).

Das Sintern einer Probe mit 50%  $\text{ZrO}_2$  und mehr bringt keine Verringerung des elektrischen Widerstands während des Versuchs, was auf einen geringen Stromfluss und entsprechend geringe Wärmequellen im Sintergut hindeutet. Daraus ergibt sich eine natürliche Grenze hinsichtlich der Erhöhung des Keramikgehaltes.

Einen anschaulichen Überblick der Dichteverteilung über ein Viertel der Probe wird in Abhängigkeit vom  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt in Bild 7.14 widergegeben. Die Dichte nimmt vom Zentrum zum Rand der Probe ab. Der Grund liegt im Prinzip des konduktiven Erwärmens, bei dem der Kern gegenüber dem Randbereich wärmer wird. Der Dichtegradient ist auch von der Wärmeableitung durch die Keramikmatrize abhängig, auch wenn wärmeisolierende Graphitplatten an Ober- und Unterseite einem zu großen Wärmeverlust vorbeugen sollen. Der axiale Dichtegradient ist ebenfalls vom unterschiedlichen Fließverhalten im Stadium des Druckaufbaus, das sich im mittleren Bereich von dem im oberen und unteren Probenbereich infolge des dort unmittelbaren Kontakts mit dem Stempel bzw. der Werkzeugplatte unterscheidet, abhängig.

Die höhere Sinterdichte ergibt sich bei kleinerem Anteil von 5% an  $\text{ZrO}_2$  im Vergleich zu undotiertem Stahl, während die Probe mit 20%  $\text{ZrO}_2$  eine ca. 2% niedrigere Dichte gegenüber MMC5 aufweist. Da die Temperaturkurven beim Sintern von Stahl und MMC5 keine signifikanten Unterschiede aufgewiesen haben, lässt sich der Dichteunterschied, wie beim konventionellen Sintern, durch die bimodale Größenverteilung des Pulvergemischs erklären. Das  $\text{ZrO}_2$ -Pulver lagert sich aufgrund der feinen Partikelgröße in Hohlräumen des Stahls und vergrößert damit die Packungsdichte. Beim Sintern von MMC20 fällt die Packungsdichte aufgrund des hohen Keramikanteils geringer aus als beim MMC5. Die im Gegensatz zu MMC5 höhere Dichte ist durch die höheren Temperaturen im ersten Sinterstadium bedingt, trotz der kürzeren Verweildauer bei Sintertemperatur.





**Bild 7.14:** Dichteverteilung über ein Viertel des a) Stahls, b) MMC5 und c) MMC20, gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei ca. 1100°C während 8 min bei 40 MPa-15 MPa (Charge 0312, Probengeometrie  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$ ).

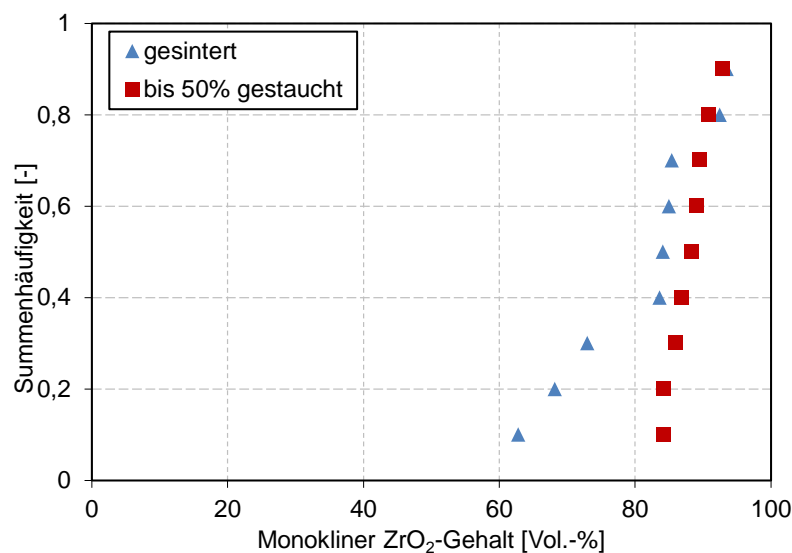
### 7.2.2 ZrO<sub>2</sub>-Phasenzusammensetzung

Das Sintern von Verbundwerkstoff mit 5% Mg-PSZ fein und Stahlmatrix 0312 bei der Temperatur von 1150°C, nahe bei der tetragonal-monoklinen Phasenumwandlungstemperatur, führt zu einer signifikanten Zunahme des monoklinen Anteils auf 81% (Tabelle 7.1). Die Anwendung der Stahlmatrix mit höherem Mn-Anteil von 6 Ma.-% (Stahl 16 – 7 – 6), gegenüber dem 1,1 Ma.-% von Stahl 0312 ergibt bei sonst gleichen Sinterbedingungen einen niedrigeren m-ZrO<sub>2</sub>-Anteil von 31%. Die Diffusion von Mn in Mg-PSZ verursacht eine Destabilisierung von ZrO<sub>2</sub> infolge der Mg-Diffusion in die Stahlmatrix hinein und infolge der Spinellbildung (s. Kapitel 6.3). Das MMC5 mit Zugabe von Mg-PSZ grob weist einen signifikant niedrigeren monoklinen ZrO<sub>2</sub>-Anteil von 13% auf. Dieser Effekt lässt sich durch den niedrigeren Anteil an Verunreinigungen, wie SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachvollziehen, die an einer Reaktion mit Mg und Mn teilnehmen können.

**Tab. 7.1:** Phasenzusammensetzung von Mg-PSZ in Vol.-% nach dem Sintern bei 1150°C während 6 min bei 40 MPa-15 MPa bei Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min.

Stahltyp	0312	16-6-6	
Mg-PSZ	fein	fein	grob
Kubisch	15±9	36±18	28±18
Tetragonal	4±1	33±15	59±12
Monoklin	81±11	31±21	13±15

Die Gegenüberstellung des gesinterten und des bis 50% umgeformten Zustands von MMC5 (Stahl 0312) ist dem Bild 7.15 zu entnehmen. Die Summenhäufigkeitsverteilung zeigt, dass ca. 30% der ZrO<sub>2</sub>-Agglomerate (entspricht den Werten auf Achse der Summenhäufigkeitsfunktion von 0 bis 0,3) zu 63% bis 73% monoklin sind, während nach der Umformung wegen spannungsinduzierter Phasenumwandlung 30% der Keramikpartikel zu 84 bis 86% monoklin sind.

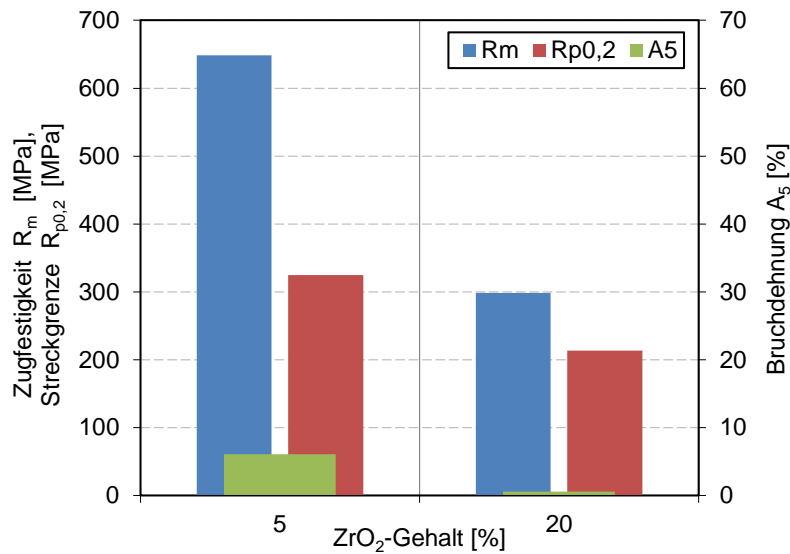


**Bild 7.15:** Monokliner ZrO<sub>2</sub>-Gehalt in gesintertem (1100°C, 9 min) und in gestaucht bis 50% MMC5 (Charge 0312).

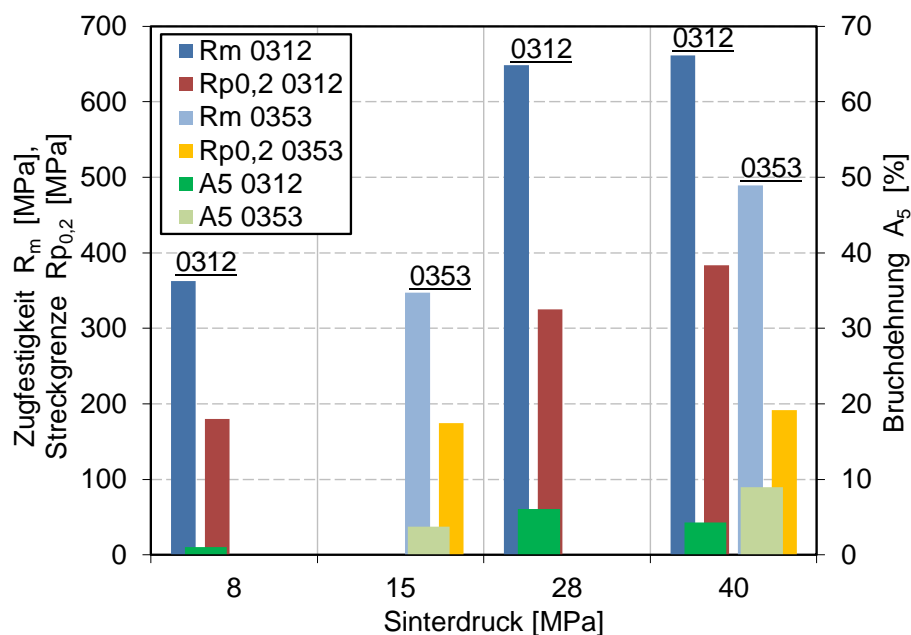
## 7.3 Mechanische Eigenschaften

### 7.3.1 Zugversuche

Das MMC5 weist gegenüber dem MMC20, bedingt durch die schnelle Erwärmung bei geringem Anteil an nicht leitender Phase, einen schnelleren Sinterablauf im ersten Sinterstadium infolge früheren Widerstandsabfalls sowie bessere mechanische Eigenschaften auf (Bild 7.16). Der nächste Aspekt ist die Versprödung des Werkstoffes mit steigendem Keramikanteil. Für das MMC20 führt das etwa zu einer Halbierung der Zugfestigkeit  $R_m$ , zu einer 1,5-fachen Absenkung der Streckgrenze  $R_{p0,2}$  und zur kleinsten Bruchdehnung von 0,6%.



**Bild 7.16:** Zugfestigkeit, Fließgrenze und Bruchdehnung der Verbundwerkstoffe auf Basis der Charge 0312 in Abhängigkeit von ZrO<sub>2</sub>-Gehalt, gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei 40 MPa-28 MPa bei 1080°C mit Verweildauer von 12 min.



**Bild 7.17:** Zugfestigkeit, Fließgrenze und Bruchdehnung von MMC5 auf Basis der Stahlcharge 0312 und 0353 in Abhängigkeit von angelegtem Sinterdruck (Vorsinterdruck von 40 MPa), gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei 1080°C mit Verweildauer von 12 min.

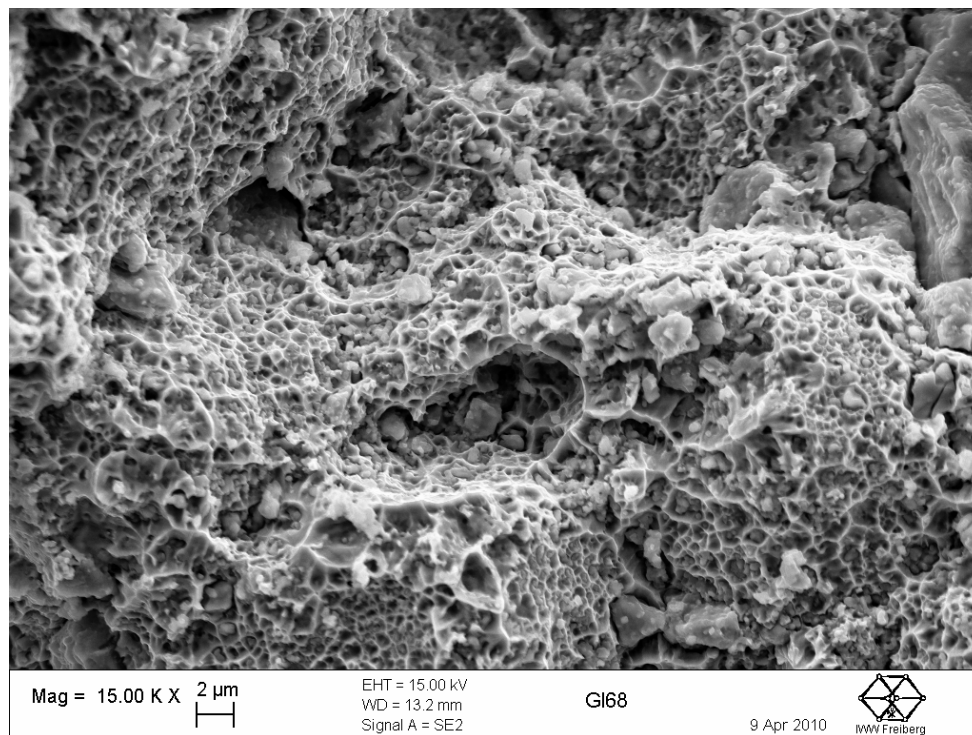
Die bei gleichen Sinterparametern konduktiv gesinterten MMC5s zeigen auf der Basis der Stahlcharge 0312 und 0353 bei der mechanischen Zugbeanspruchung unterschiedliches Verhalten (Bild 7.17). Der mögliche Grund dafür kann in dem Unterschied der chemischen



Zusammensetzung bzw. in verschiedener Dicke der Oberflächenoxidschicht der Partikel liegen, da die Partikelgrößenverteilung des Pulvers ungefähr gleich ist. Die andere chemische Zusammensetzung von Charge 0312 beeinflusst nicht nur die Abnahme der mechanischen Kennwerte, wie Bruchdehnung und Zugfestigkeit, sondern auch die Schmelztemperatur des Stahls, was zu den optimalen Sinterbedingungen hinführt, wie im Kapitel 6.1.3 gezeigt.

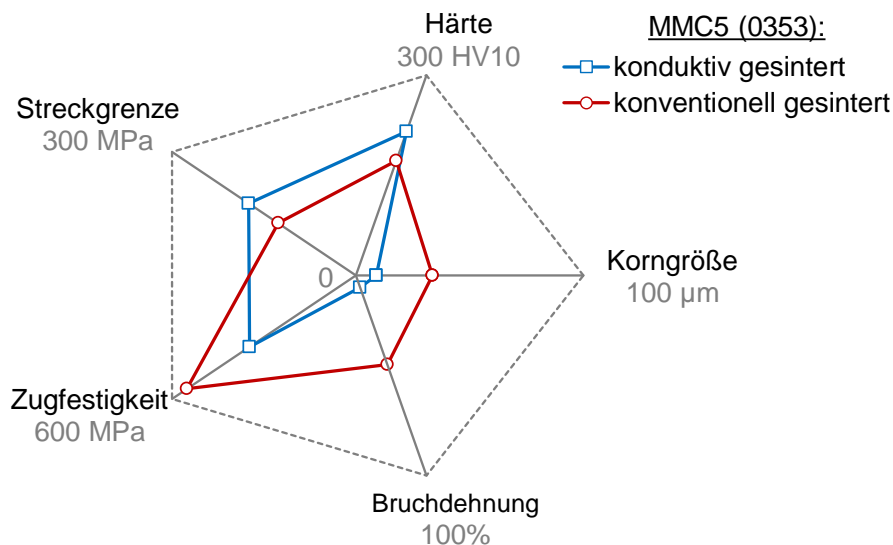
Beim konduktiven Sintern erreicht man nach dem Sintern bei einem Sinterdruck von 40 MPa vorteilhafte mechanische Eigenschaften für das MMC5 (Charge 0312) mit einer Zugfestigkeit von  $R_m = 661$  MPa und einer Streckgrenze von  $R_{p0,2} = 385$  MPa. Eine bei gleichen Sinterparametern auf der Basis der Charge 0353 gesinterte Probe zeigt eine um 180 MPa niedrigere Zugfestigkeit und eine um 190 MPa niedrigere Streckgrenze, aber eine etwas höhere Bruchdehnung von ca. 10%.

Die Bruchfläche einer gesinterten Probe mit 5 Vol.-%  $ZrO_2$  ist dem Bild 7.18 zu entnehmen. Man sieht die feinkörnige Wabenstruktur des Austenits mit eingelagerten  $ZrO_2$ -Teilchen.



**Bild 7.18:** Bruchfläche von MMC5, gesintert mit Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bei 1080°C während 12 min bei 40 MPa-28 MPa (Charge 0312).

Die Gegenüberstellung von konduktivem und konventionellem Sinterprozess am Beispiel des MMC5 weist auf einen Vorteil des konventionellen Sinterns hin, wenn die 1,6-fach höhere Zugfestigkeit und die 7,5-fach höhere Bruchdehnung betrachtet werden (Bild 7.19). Die kleine Austenitkorngröße bei konduktiv gesintertem MMC5 ergibt gegenüber dem konventionell gesinterten Composite höhere Werte bei Streckgrenze und Härte.



**Bild 7.19:** Eigenschaften von konventionell und konduktiv gesintertem MMC5 (Charge 0353) im Vergleich. Konventionelles Sintern von MMC5 bei 1420°C/2 h/Vakuum, Konduktives Sintern von MMC5 bei 50 K/min/1080°C/12 min/ 40MPa-40MPa.

### 7.3.2 Druckversuche

Die Zähigkeitsprüfung bei RT an MMC5 (Charge 0312) nach diesem Regime zeigte den Verformungsbruch bei einer Kerbschlagarbeit von 8,8 J.

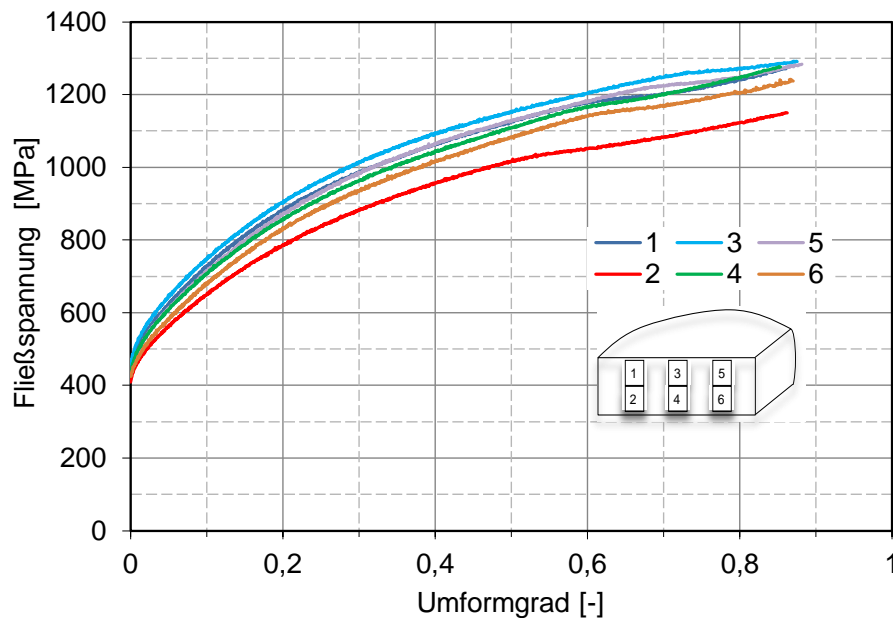
Die Analyse der Eigenschaftsverteilung über den Querschnitt des MMC5 ist dem Bild 7.20 zu entnehmen. Die höheren Fließspannungen weisen die aus der Mitte bzw. aus der oberen Schicht entnommenen Proben (s. Schema im Bild 7.20) auf. Die Fließkurven dieser Proben zeigen geringe Abweichung bei der Fließspannung. Das war erwartet worden, denn die Dichten der Proben 1 bis 5 liegen auf etwa gleichem Niveau von 91 bis 99%, während die 6. Probe eine Dichte von ca. 80% aufwies. Die maximalen Werte erhält man im vertikalen mittleren Bereich der Sinterprobe. Damit stimmen diese Ergebnisse mit den Werten der Dichte- und Härteverteilung überein.

Die weitere Ergebnisdarstellung basiert auf den Experimenten mit Proben des Stauchprobenverhältnisses  $h/d=1,8$  und der Umformgeschwindigkeit von  $1\text{ s}^{-1}$ .

Die Einstellung des definierten Vorsinterdruckes zeigte eine Dichtezunahme sowie die steigende Fließspannung von MMC20 mit einem bis zu 76 MPa wachsendem Druck, wie im Anhang dem Bild 11.16 zu entnehmen ist.

Die Stahlmatrix aus den Chargen 0353 und 0312 mit dem variierten  $\text{ZrO}_2$ -Anteil und den Sinterparametern zeigen mit dem Sinterdruckanstieg bis zu 40 MPa eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (Anhang, Bild 11.17, Bild 11.18, Bild 11.19, Bild 11.20), während eine Zunahme des Drucks auf 53 MPa eine drastische Abnahme der Dichte und der Fließspannung von MMC5 zur Folge hat (Anhang, Bild 11.21). So ein Werkstoffverhalten wird in der Fachliteratur, sofern der Sinterdruck einen kritischen Wert übersteigt, auf die Kanäle, die infolge eines elektrischen Durchschlages entstehen [109], und auf die damit

verbundene Verminderung der Sintertemperatur [107] zurückgeführt.



**Bild 7.20:** Fließkurven von dem mit 50 K/min bei 1100°C während 8 min mit 40 MPa/ 15 MPa gesinterten MMC5 (Charge 0312), aufgenommen an Proben  $\varnothing 6 \times 6 \text{ mm}^2$  bei einer Umformgeschwindigkeit von  $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bei RT. Schematisch rechts unten ist die Probenentnahme für die Druckversuche angegeben.

Die Untersuchung zur Wirkung der Aufheizgeschwindigkeit auf die mechanischen Eigenschaften ließ eine gleiche Tendenz wie bei der Analyse der Sinterkurven (Bild 7.7) erkennen: die Verringerung der Dichte und der Fließspannung mit steigender Aufheizgeschwindigkeit (Anhang, Bild 11.22). Die Verkürzung des ersten Sinterstadiums während der Aufheizstufe führt zu einer Verminderung des Sinterfortschrittes.

Trotz einer höheren Sintertemperatur (Bild 7.13) und der steigenden Dichte (Bild 7.14), werden eine Abnahme der Fließspannung und eine schnellere Schädigung des Werkstoffes mit Erhöhung des  $\text{ZrO}_2$ -Anteils im MMC beobachtet (Anhang, Bild 11.23).

Abhängig von der Stahlmatrix und der für sie charakteristischen Solidustemperatur findet bei gleichen Sinterbedingungen eine unterschiedliche Werkstoffverdichtung statt, die sich zum Teil in der Fließspannung widerspiegelt (Anhang, Bild 11.24). In der Reihenfolge der Stahlchargen 0312, 0353 und 16-6-6 nimmt die Fließspannung von MMC5 ab.

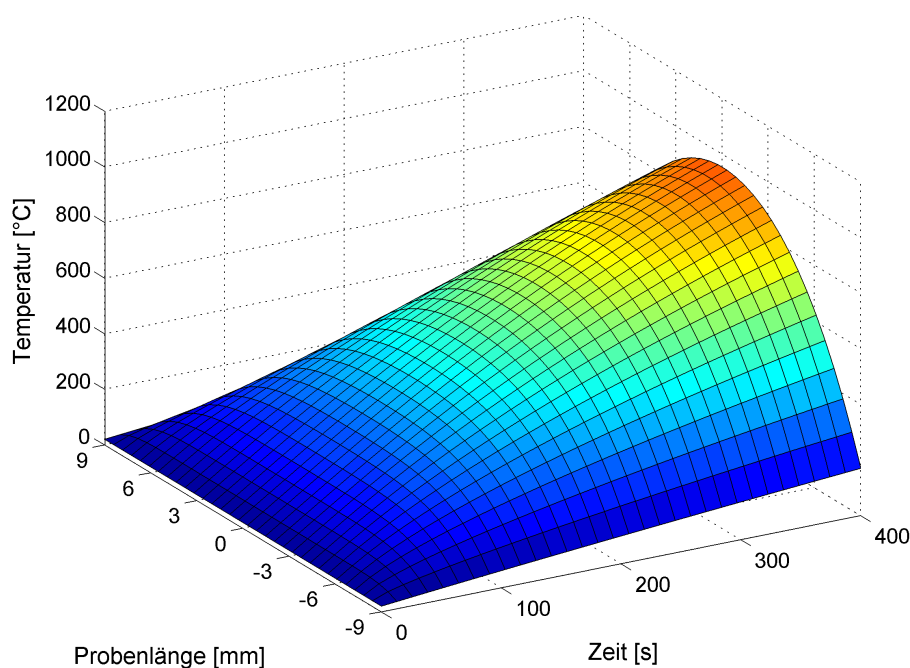
Die Sinterdauer, nach der ein dichtes Gefüge vorliegt, wird durch den  $\text{ZrO}_2$ -Anteil beeinflusst (Anhang, Bild 11.25). Während die Verlängerung der Sinterdauer auf 6 min für MMC20 eine drastische Zunahme der Dichte und der Fließspannung zur Folge hat, werden die Eigenschaften von MMC5 kaum verändert. Das bezieht sich auf die Verzögerung des Sintervorganges mit höherem Keramikanteil (Bild 7.13).

## 7.4 Modellierung der Temperaturverteilung

Mit mathematischen Mitteln wurde eine analytisch geschlossene Lösung in Art einer FOURIER-Reihe aufgesucht und numerisch für die vorliegenden Bedingungen gelöst. Die Einzelheiten mathematischen Herleitung sind in [44] zu finden.

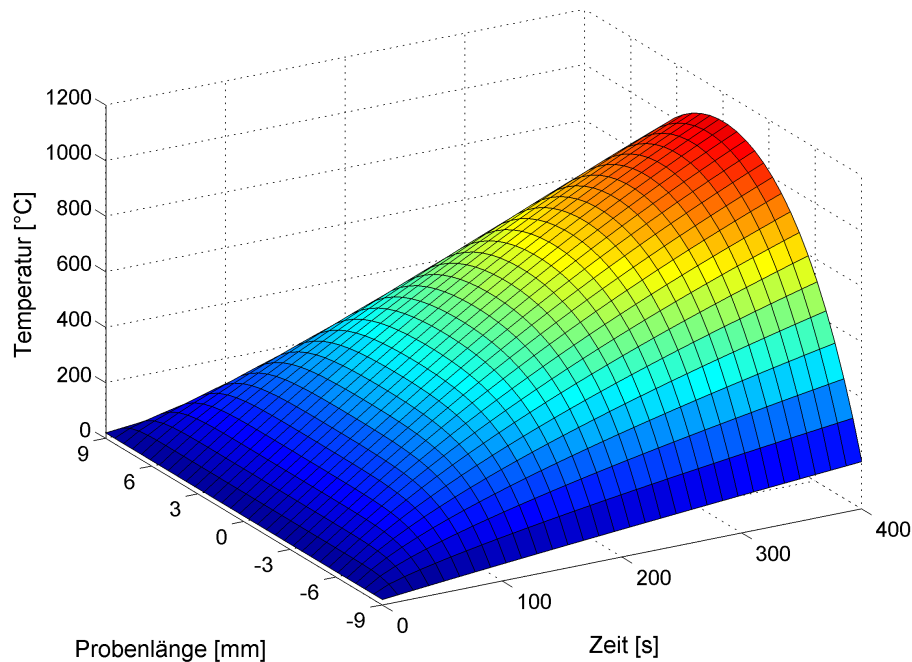
Im Folgenden werden Ergebnisse dargestellt, die nach dieser Vorgehensweise für ein Pulvergemisch mit 5% und 20% Mg-PSZ sowie für die Probengeometrie von  $\varnothing 50 \times 18 \text{ mm}^2$  und von  $\varnothing 12 \times 50 \text{ mm}^2$  berechnet wurden. Bei diesen Modellrechnungen wurde, nicht wie im Experiment, ein fest vorgegebener Temperaturverlauf durch fortlaufende Anpassung von Spannung und Strom zu erreichen versucht, sondern es wurde für feste Stromvorgaben berechnet, welche Temperaturen unter diesen Bedingungen erreicht werden.

Die Temperaturentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit in einem MMC5 mit  $l_1 = 18 \text{ mm}$  bei einer Stromstärke von  $I = 290 \text{ A}$  zeigt Bild 7.21.



**Bild 7.21:** Temperaturentwicklung in MMC5 mit  $l_1 = 18 \text{ mm}$  in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei  $I = 290 \text{ A}$ .

Die Erhöhung des  $\text{ZrO}_2$ -Anteils im Verbundwerkstoff auf 20% beeinflusst die Erwärmung, indem sie unter Beibehaltung der Stromstärke durch den gestiegenen elektrischen Widerstand rascher verläuft. So findet ein Temperaturzuwachs in Probenmitte von 150 K statt, wie im Bild 7.22 gezeigt.

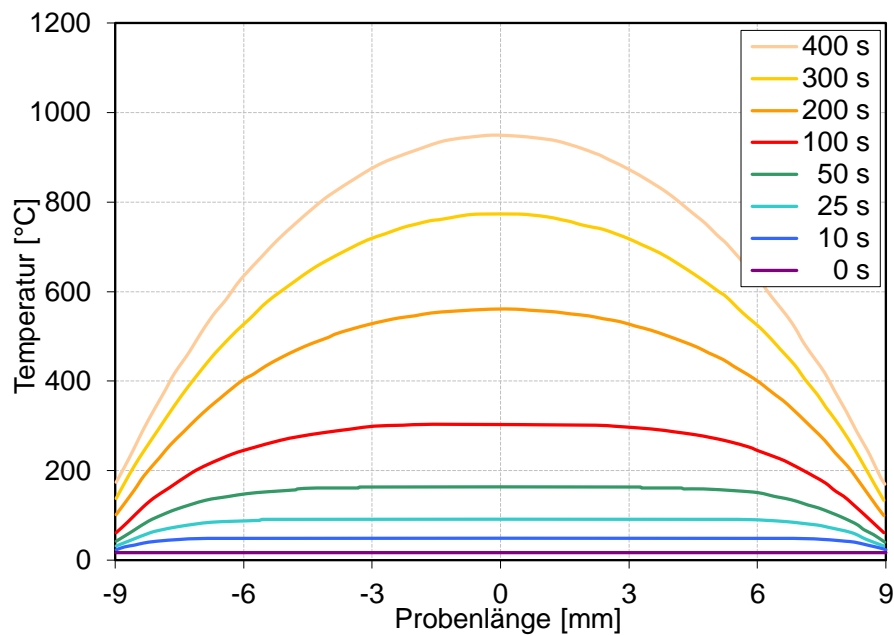


**Bild 7.22:** Temperaturentwicklung in MMC20 mit  $l_1 = 18$  mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei  $I = 290$  A.

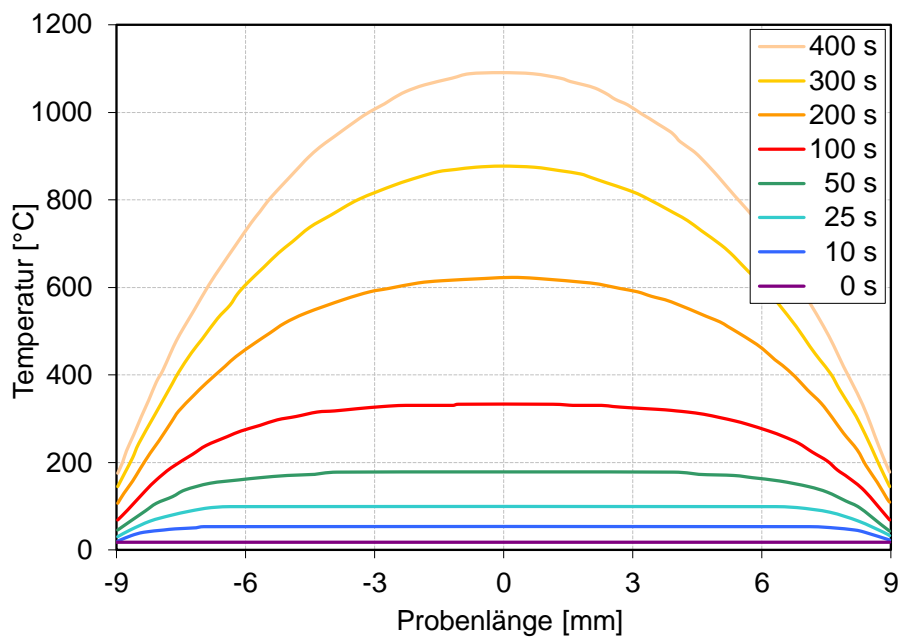
Einen anschaulichen Überblick der Temperaturunterschiede im Sinterkörper zwischen den Probenstirnflächen und dem Probenmittigenbereich, die unter den angenommenen Bedingungen auftreten können, geben Bild 7.23 und Bild 7.24. Mit zunehmender Zeit steigt erwartungsgemäß nicht nur die Temperatur, sondern es wächst gleichzeitig auch der Temperaturgradient zwischen der Probenmitte und dem Probenrand, der einem Wärmeverlust an die Umgebung (Keramikmatrize) ausgesetzt ist.

Da der Aufheizprozess in der Sinteranlage temperaturgesteuert durch Vorgabe einer konstanten Heizrate realisiert wird, lässt sich beim MMC20 das gleiche Temperaturniveau im Probenkernbereich bei  $950^\circ\text{C}$  zum gegebenen Zeitpunkt durch eine entsprechend niedrigere Stromstärke von  $I = 268$  A erzielen (Bild 7.25).

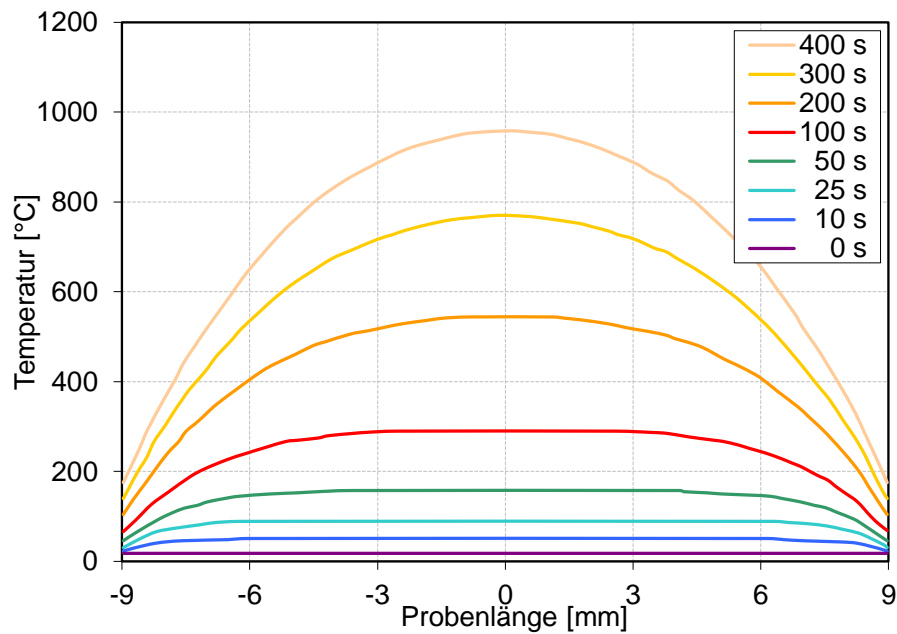
Diese Berechnung berücksichtigt den verringerten Stromfluss infolge werkstoffbedingt höheren elektrischen Widerstandes und modelliert damit die Verhältnisse bei Temperaturregelung auf maximal ca.  $950^\circ\text{C}$  nach 400 s, die bei Experimentdurchführung messtechnisch erfasst wurden. Die Temperaturentwicklung ist damit jener ähnlich, die Bild 7.21 und Bild 7.23 für die Probe mit 5%  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt zeigt und befindet sich damit in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis, wie es eine richtig eingestellte Temperaturregelung erwarten lässt. Außerdem zeigt sich damit auch, dass es für die Modellierung der Temperaturverhältnisse - zumindest im hier betrachteten Temperatur-Zeitbereich - durchaus vereinfachend möglich ist, statt mit den temperaturabhängigen Strömen mit entsprechenden Mittelwerten zu rechnen.



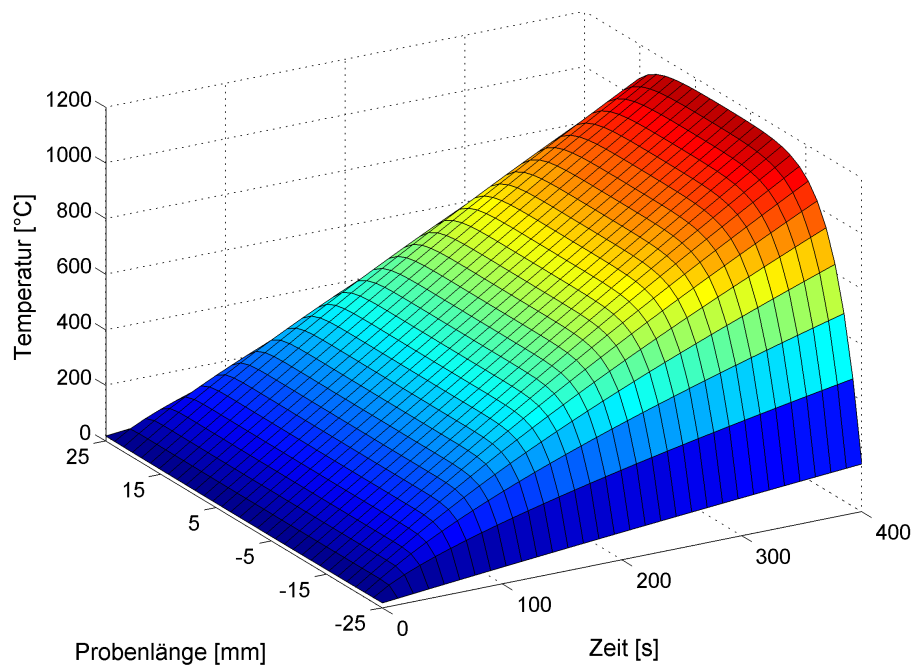
**Bild 7.23:** Temperaturverteilung in MMC5 mit  $l_1 = 18$  mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei  $I = 290$  A.



**Bild 7.24:** Temperaturverteilung in MMC20 mit  $l_1 = 18$  mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei  $I = 290$  A.



**Bild 7.25:** Temperaturverteilung in MMC20 mit  $l_1 = 18$  mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei  $I = 268$  A.

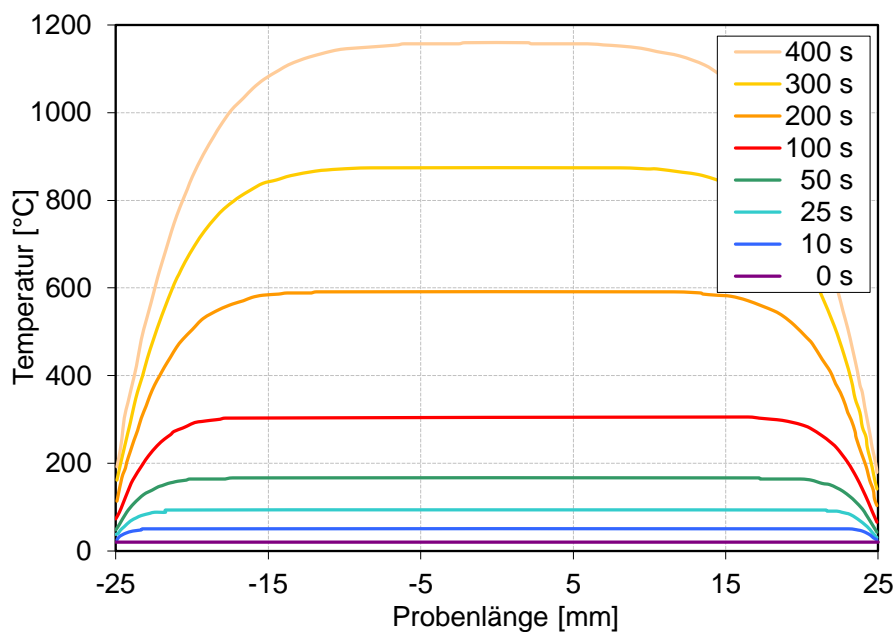


**Bild 7.26:** Temperaturentwicklung in MMC5 mit  $l_1 = 50$  mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei  $I = 16,7$  A.

Die Modellberechnungen des Temperaturpofils für unterschiedliche Probengeometrien erfolgten unter der Annahme gleicher Stromdichte. Eine Vergrößerung der Probenlänge

auf  $l_1 = 50$  mm bewirkt die veränderte Temperaturentwicklung (Bild 7.26), in welcher im Gegensatz zu Probenlänge  $l_1 = 18$  mm (Bild 7.21) eine höhere Temperatur erreicht wird, die sich über eine größere Probenlänge erstreckt. So findet ein Temperaturzuwachs in Probenmitte um 210 K statt (Bild 7.27). Dabei wird eine Temperatur von ca. 1100°C bereits durch den geringeren Strom von 16,7 A erreicht.

Die Modellierungsergebnisse haben gezeigt, dass in einem MMC20 mit  $l_1 = 50$  mm zum Erreichen dieser Sintertemperatur infolge des höheren Anteils an nichtleitender Phase und geänderter Geometrie ein geringerer Strom von 15,4 A notwendig ist.



**Bild 7.27:** Temperaturverteilung für MMC5 mit  $l_1 = 50$  mm in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei  $I = 290$  A.

## 7.5 Diskussion

Die Optimierung des Werkzeuges bezüglich der Wärmeabfuhr erfolgte durch die wärmeisolierenden Graphitplatten, was zum besseren Eigenschaftsprofil (Dichte- sowie Härteverteilung) beigetragen hat. Die Verwendung der Stempel, hergestellt aus TZM-Werkstoff, erniedrigte den Stempelwiderstand, womit der elektrische Strom ohne nennenswerte Hindernisse durch den Stempel weiter durch das Sintergut fließen kann.

Der Vorsinterdruck ist für die Bildung der ersten Kontaktstellen zwischen zu sinternden Pulverpartikeln zur Zerstörung der Oxidschichten verantwortlich, wobei der optimale Wert zu 40 MPa für die verwendete Probengeometrie mit  $\varnothing 50$  mm ermittelt wurde.

Die Analyse der elektrischen Widerstandsverläufe hat ergeben, dass steigender Vorsinter- wie auch Sinterdruck einen schnelleren Abfall des elektrischen Widerstands zur Folge hat. Die Ursache dafür ist eine raschere Verdichtung des Sinterkörpers und damit verbunden sind bessere mechanische Eigenschaften des fertigen MMC.



Eine wichtige Rolle spielen dabei die chemische Zusammensetzung, die Schmelztemperatur und die Oxidschichtdicke auf der Partikeloberfläche des Stahlpulvers. Eine Verringerung der Aufheizgeschwindigkeit gibt mehr Zeit für wärmebeeinflusste Reaktionen, so dass insbesondere diffusionsgesteuerte Prozesse während des ersten Sinterstadiums begünstigt werden. Offenbar nicht zuletzt aus diesem Grund sind die günstigeren Eigenschaften bei längeren Aufheizgeschwindigkeiten erzielt worden.

Die Abänderung der Werkzeuggeometrie auf die Probenform ( $\varnothing 12 \times 50 \text{ mm}^2$ ) sowie eine gewisse Anhebung des Temperaturniveaus ermöglicht einen rascheren Sinterfortschritt und das schnellere Erreichen höherer Dichtewerte.

Die Analyse der  $\text{ZrO}_2$ -Phasenzusammensetzung hat gezeigt, dass die Stahlmatrix 16-7-6 gegenüber dem Stahl 1.4301 (Charge 0312) aufgrund des höheren Mn-Gehalts die Mg-Diffusion aus Mg-PSZ vermindert hat und weist damit nach dem Sintern einen höheren Anteil an tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  auf. Die Art der Keramik - grob oder fein - spielt wegen der vorhandenen Verunreinigungen eine Rolle hinsichtlich der Destabilisierung von Mg-PSZ in der Stahlmatrix 1.4301 (Charge 0312), die zu einer Spinellbildung und beschleunigten Mg-Diffusion führen.

Die Gefügeanalyse hat gezeigt, dass der Sinterprozess infolge der thermischen Bedingungen von der Probenmitte zum Probenrand fortschreitet, so dass sowohl das Gefüge als auch die mechanischen Eigenschaften einen Gradienten sowohl quer als auch längs zur Probenachse aufweisen. Die günstigsten Eigenschaften liegen im Bereich der Probenmitte vor, wo die Diffusions- und Sinterprozesse am intensivsten ablaufen konnten.

Die Dichte und die Fließspannung wurden sowohl von den werkstoffabhängigen als auch von den verfahrensabhängigen Größen beeinflusst. Der steigende Vorsinterdruck (bis 76 MPa) und Sinterdruck (bis 40 MPa), sowie die abnehmende Aufheizgeschwindigkeit und der  $\text{ZrO}_2$ -Anteil erhöhen die Fließspannung und zum Teil die Dichte des Werkstoffes. Die chemische Zusammensetzung des Stahls hat durch die Solidustemperatur Einfluss auf die optimale Sintertemperatur beim konduktiven Sintern.

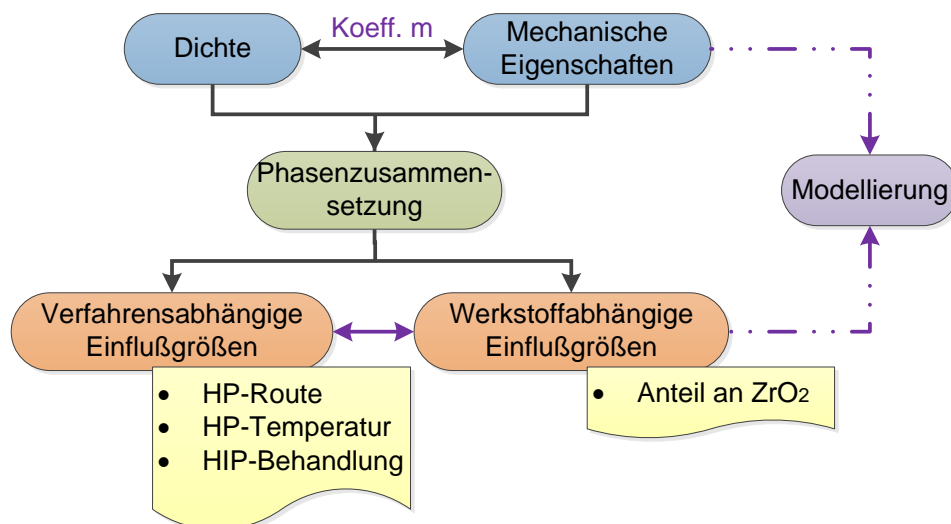
Die Modellierung hat gezeigt, dass sowohl der  $\text{ZrO}_2$ -Anteil als auch die Geometrie des Werkzeuges einen Einfluss auf das Temperaturprofil beim Sintern von MMCs ausüben. Mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt nimmt die Temperatur in der Probe zu, bedingt durch den höheren elektrischen Widerstand, vorausgesetzt, der Stromfluss wird durch den wachsenden Widerstand nicht gedrosselt, was durch eine Steigerung der elektrischen Spannung kompensiert werden kann. Eine zunehmende Probenlänge bewirkt einerseits eine geringere relative Wärmeabfuhr über die Stirnflächen am Stempel, womit sich ein ausgeglicheneres Temperaturprofil längs der Probe ausbilden kann. Infolge begrenzter elektrischer Leistung der GLEEBLE-Anlage eignen sich Proben mit kleinem Durchmesser und größerer Länge, z. B.  $\varnothing 12 \times 50 \text{ mm}^2$  für konduktives Sintern von Composite-Werkstoffen besser.

Es hat sich allerdings gezeigt, dass das konventionelle Sintern das bessere Eigenschaftenprofil von MMC5 gegenüber dem konduktiven Sintern ergibt. Der Grund dafür liegt in der Zeitabhängigkeit der ablaufenden Diffusionsprozesse. Beim konventionellen Sintern steht verfahrensbedingt mehr Zeit zur Verfügung, was eine bessere Anbindung der Pulverpartikel, allerdings auch größeres Korn bedingt.



## 8 Heißpressen

Die Untersuchungen zum Heißpressen sind analog dem Flussdiagramm (Bild 8.1) vorgenommen worden. Anhand des Vergleichs der Modifikationen des Heißpressverfahrens wurde der optimale Herstellungsweg bestimmt und anschließend der Einfluss der Sinterkinetik auf Dichte sowie mechanische Eigenschaften analysiert. Abschließend erfolgte eine Modellierung der mechanischen Eigenschaften, bei der sowohl verfahrensabhängige als auch werkstoffabhängige Einflussgrößen in Betracht gezogen worden sind.



**Bild 8.1:** Flussdiagramm zur Ergebnisdarstellung beim Heißpressen.

### 8.1 Vorversuche

Die Vorversuche zum Heißpressen von MMCs wurden mittels Route I - direktes Heißpressens des Pulvergemisches - an MMC5 (Stahlcharge 0353 mit Mg-PSZ grob) begonnen. Die ersten Ergebnisse haben gezeigt, dass das Heißpressen bei einem hohen Sinterdruck von 40 MPa die Zerstörung des Werkzeugs verursacht sowie bei hoher Sintertemperatur von 1250°C die Wechselwirkung der Probe mit dem Werkzeug schließlich zur Schädigung von letzterem geführt hat. Sogar die Reduzierung von Versuchstemperaturen und -drücken verursachte Ausformprobleme bis hin zum abschließenden Bruch des gesamten Werkzeuges. Auf diesem Weg wies das bei 1250°C/2 h/30 MPa bis zu 99% relativer Dichte heißgepresste MMC5 eine Streckgrenze von 178 MPa, eine Zugfestigkeit von 478 MPa und eine Bruchdehnung von 17% auf.

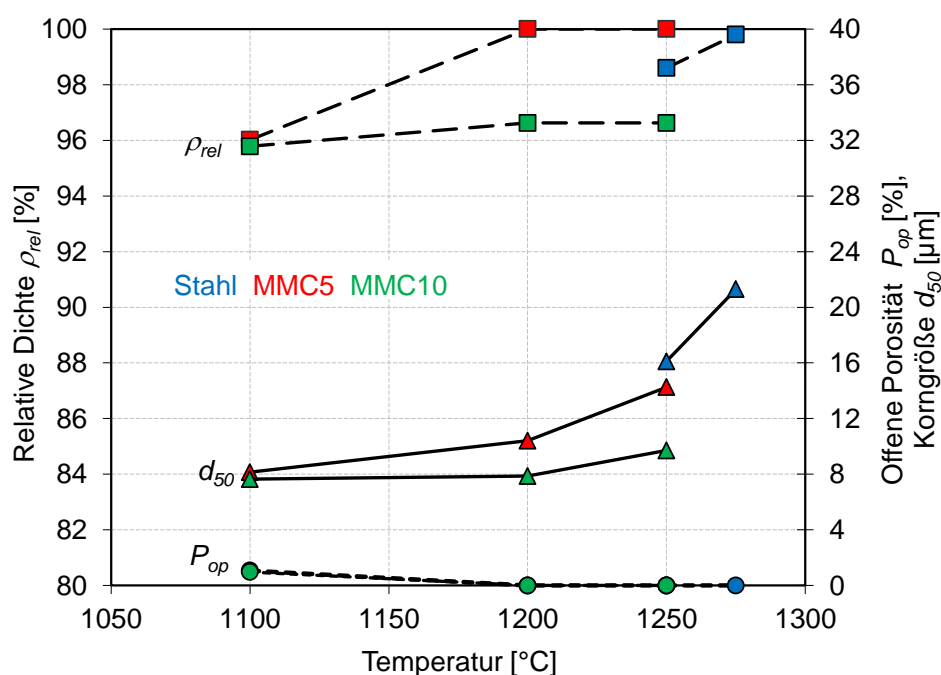
Ferner sind die Versuche an trockengepressten MMCs (Route II) sowie an kaltisostatisch gepressten und anschließend vorgesinterten MMCs (Route III) durchgeführt worden.

ber zwei unterschiedliche Routen bei 1250°C/1 h/30 MPa heißgepressten MMC5 haben eine Verdichtung von 98,6% (Route II) und 100% (Route III) erreicht; die Korngröße unterscheidet sich dabei mit 11,5 und 14,3 µm nicht signifikant. Wenn das Gefüge von vorgesintertem MMC5 nur Korngrenzen aufgewiesen hat, lagen im trockengepressten MMC5 die unerwünschten Partikelgrenzen vor. Darauf sind auch die besseren mechanischen Eigenschaften des über Route III hergestellten MMC5 zu erklären (Anhang, Tabelle 11.3). Die durchgeführte Bruchflächenanalyse zeigte einen höheren Anteil an duktilem Bruch mit charakteristischen Waben von MMC5 (Route III) gegenüber dem MMC5 (Route II) mit einem hohen spröden Bruchanteil (Anhang, Bild 11.26). Die Fließkurven der MMCs zeigen eine um ca. 30% höhere Fließspannung und um 8,5% höhere maximale Fließspannung bei Route III (Anhang, Bild 11.27). Die Fließkurven zeigen die Abnahme der Fließspannung von dem über Route II hergestellten MMC5, und zwar ab einem Umformgrad von 0,75, was ein schnelleres Versagen zu erklären vermag gegenüber der über Route III hergestellte MMC5, wo nach der Umformung keine makroskopischen Oberflächenrisse entstanden sind. Damit hat die Route III bessere Eigenschaften der hergestellten MMCs ergeben und wird im Weiteren in Bezug auf andere ZrO<sub>2</sub>-Gehalte und HP-Parameter näher untersucht.

## **8.2 Heißpressen des Pulvergemisches nach kaltisostatischem Pressen und anschließendem Vorsintern**

### **8.2.1 Dichte und Gefügeuntersuchung**

Die steigende Heißpresstemperatur beschleunigt den Ablauf der Diffusionsprozesse, die unmittelbare Auswirkung auf die zunehmende Dichte und das Kornwachstum der Austenitphase aufweist (Bild 8.2). Ab einer Temperatur von 1200°C liegt die offene Porosität bei 0% und das sowohl für Stahl als auch für die MMCs. Während eine relative Dichte von ca. 100% im Stahl erst bei der Temperatur von 1275°C erreicht wird, ist der MMC5 schon bei Heißpresstemperatur von 1250°C vollständig verdichtet. Der zunehmende ZrO<sub>2</sub>-Anteil hindert den Kornwachstumsvorgang, so dass der MMC10 ein auf 4,5 µm gegenüber dem MMC5 und auf 6,4 µm gegenüber dem Stahl kleineres Austenitkorn bei der Heißpresstemperatur von 1250°C aufweist.



**Bild 8.2:** Relative Dichte, offene Porosität und Korngröße von heißgepressten MMCs (Charge 0387) in Abhängigkeit von der Heißpresstemperatur.

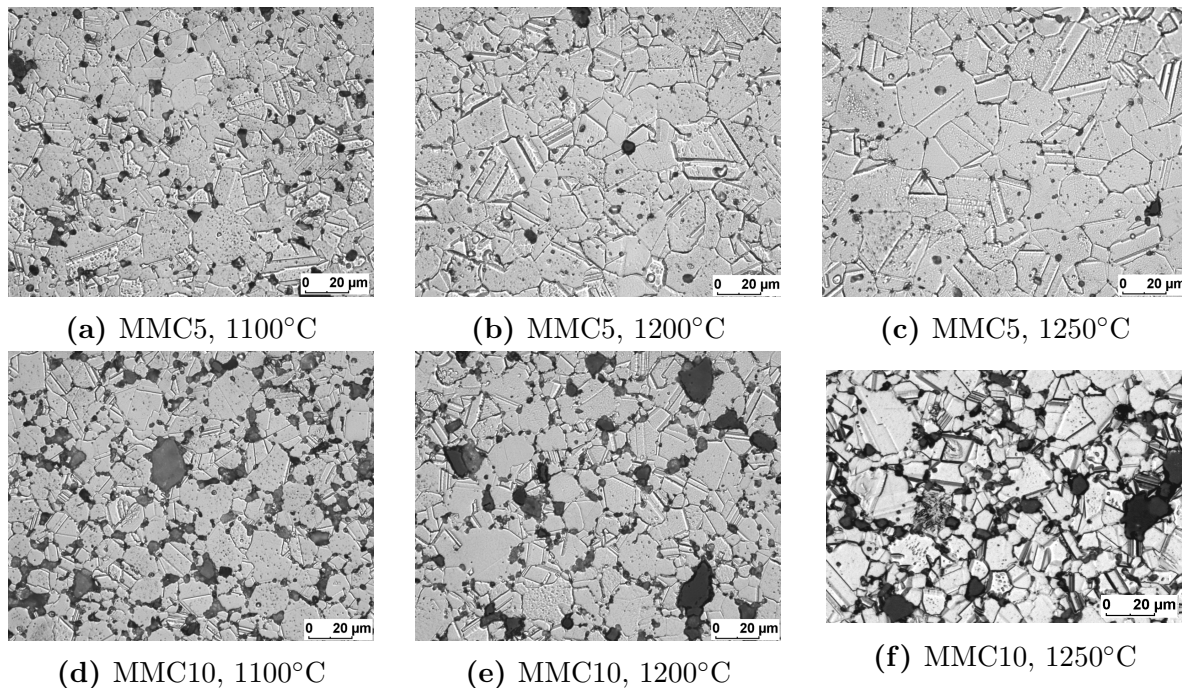
Die Gefügeaufnahmen von MMC5 und MMC10 bei den untersuchten Heißpresstemperaturen weisen Austenit (hellgrau) mit typischen Zwillingen für kubisch flächenzentrierte Struktur,  $ZrO_2$ -Partikel (dunkel grau) und restliche Poren (schwarz) auf (Bild 8.3). Während bei der niedrigen Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  noch die Grenzen der Stahlpulverpartikel im MMC10 zu erkennen sind, liegen nach dem Sintern bei  $1250^\circ\text{C}$  im Gefüge in beiden Composites allein die Korngrenzen vor. Die Analyse des Probenrands in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt erfolgte mittels Funkenspektrometrie, um die Wirkung der Graphitmatrize auf die Probe zu ermitteln. Die untersuchten Probenzonen des Stahls - 8 mm, 20 mm und 30 mm vom Rand - weisen einen Kohlenstoffgehalt nahe dem Ausgangswert auf (Tabelle 8.1).

**Tab. 8.1:** Funkenspektrometrie an der Stahlproben (Charge 0387).

$T_{HP}$	Abstand von Rand [μm]	Chem. Zusammensetzung [Ma.-%]		
		Fe	Cr	C
$1250^\circ\text{C}$	8	69,31	19,16	0,061
	20	68,72	19,28	0,057
	30	69	19,26	0,055
$1275^\circ\text{C}$	8	69,01	19,39	0,06
	20	68,91	19,51	0,063
	30	69,04	19,65	0,063

Nur in der Probenrandschicht von 2 μm der bei  $1250^\circ\text{C}$  und  $1275^\circ\text{C}$  gesinterten Stahlproben haben die Ergebnisse der Mikrosondenanalyse einen erhöhten Anteil des Kohlenstoffgehaltes von  $0,27 \pm 0,05$  Ma.-% gegenüber 0,05 Ma.-% im Ausgangspulver ausgewiesen.

Damit liegt die Aufkohlung durch das mit BN-Spray bespritzten Graphitwerkzeug nur in der Oberflächenschicht bis zu einigen Mikrometer Tiefe vor, während der mittlere Bereich der Kohlenstoffdiffusion im untersuchten Temperatur- und Zeitbereich nicht gefhrtet worden ist.



**Bild 8.3:** Gefügeentwicklung von MMCs (Charge 0387) nach dem Heißpressen während 1 h in Abhängigkeit von der Heißpresstemperatur.

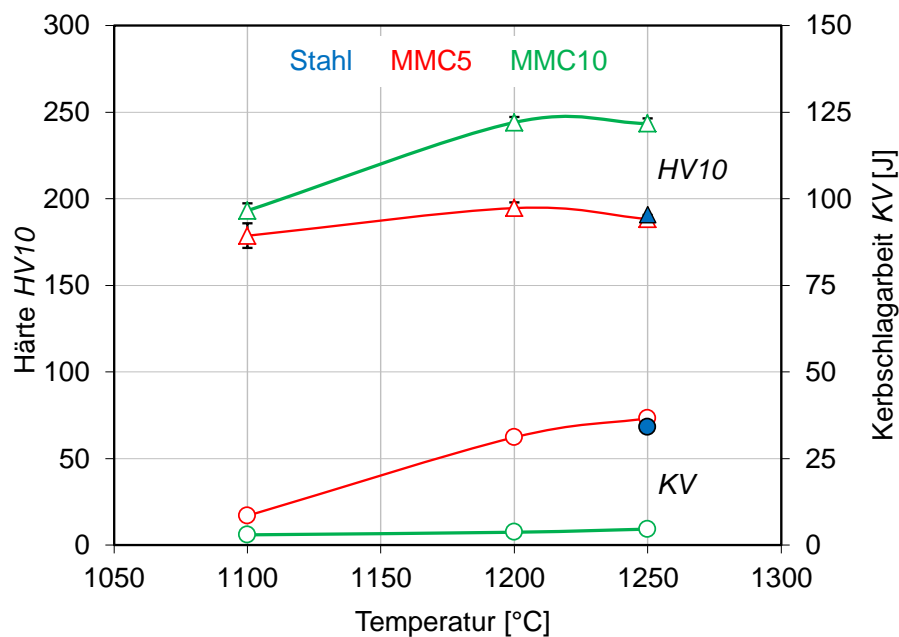
## 8.2.2 Mechanische Eigenschaften

### Härte und Kerbschlagarbeit

Das Bild 8.4 stellt die Härtewerte und die Kerbschlagarbeit für MMCs abhängig von der HP-Temperatur dar. Bis zur HP-Temperatur von 1200°C nehmen die HV10-Werte zu, wobei der Härteanstieg bei MMC10 größer ist. Bei HP-Temperaturen um 1200°C erreicht die Härte den maximalen Wert von 244 HV10, der sich mit weiterer Temperaturzunahme auf 1250°C nicht ändert. Die bei RT ermittelte Kerbschlagarbeit steigt bei MMC5 mit der wachsenden HP-Temperatur von 9 J bis zu ca. 37 J. Das MMC10 weist im untersuchten Bereich der HP-Temperatur eine geringe Kerbschlagarbeit von ca. 5 J auf.

### Bruchflächenanalyse

Bei den untersuchten Heipressbedingungen weist der MMC10 einen niedrigeren Anteil an duktilem Bruch gegenüber dem MMC5 auf (Anhang, Bild 11.28). Die Bruchflächen von bei 1000°C heißgepressten MMCs stellen kleine Bereiche mit duktilen Waben auf vorwiegend spröder Bruchfläche dar. Mit steigender HP-Temperatur nimmt der Anteil des duktilen Bruchs zu und die Waben werden tiefer und größer. In den Waben wurden die Einschlüsse mit Anreicherung sowohl von Al und Si, als auch von Mn und S gefunden. Die



**Bild 8.4:** Härte und Kerbschlagarbeit von heißgepressten MMCs (Charge 0387) in Abhängigkeit von der Heißpresstemperatur.

HP-Temperatur hat durch die Restporosität einen großen Einfluss auf die Art des Bruchs sowie auf die Energieabsorption.

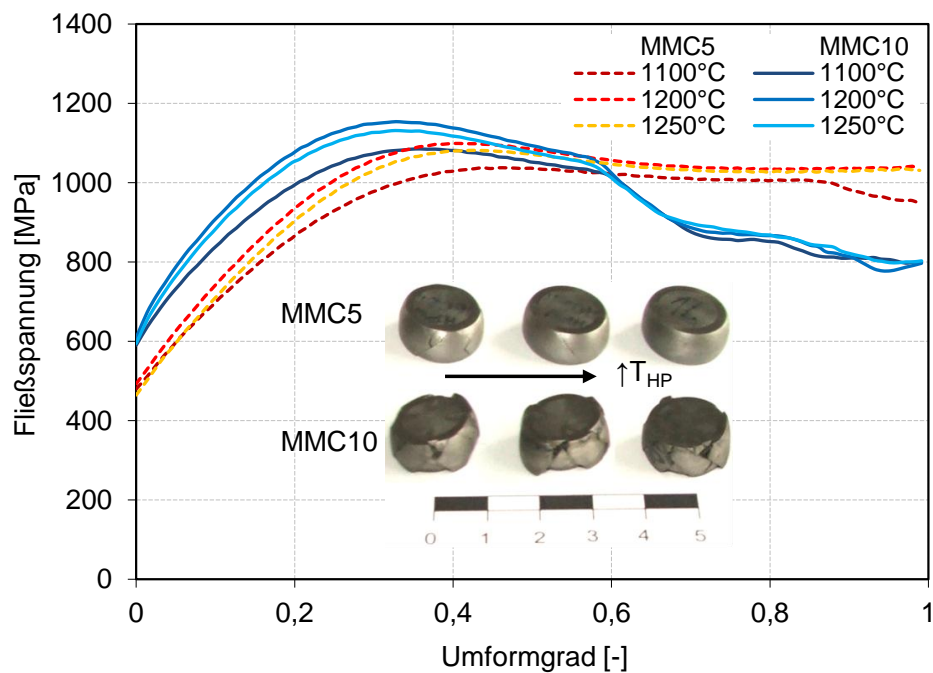
### Kaltfließkurven

Die Kaltfließkurven von bei unterschiedlichen Temperaturen heißgepressten MMCs (Charge 0387) stellt das Bild 8.5 dar. Die MMCs mit 10%  $\text{ZrO}_2$  zeigen eine um 100 MPa höhere Fließspannung gegenüber dem MMC5 im untersuchten Temperaturbereich. Die bei 1200°C heißgepressten MMCs, sowohl jene mit 5% als auch mit 10%  $\text{ZrO}_2$ , zeigen die höchste Fließspannung gegenüber den bei anderen Temperaturen heißgepressten MMCs.

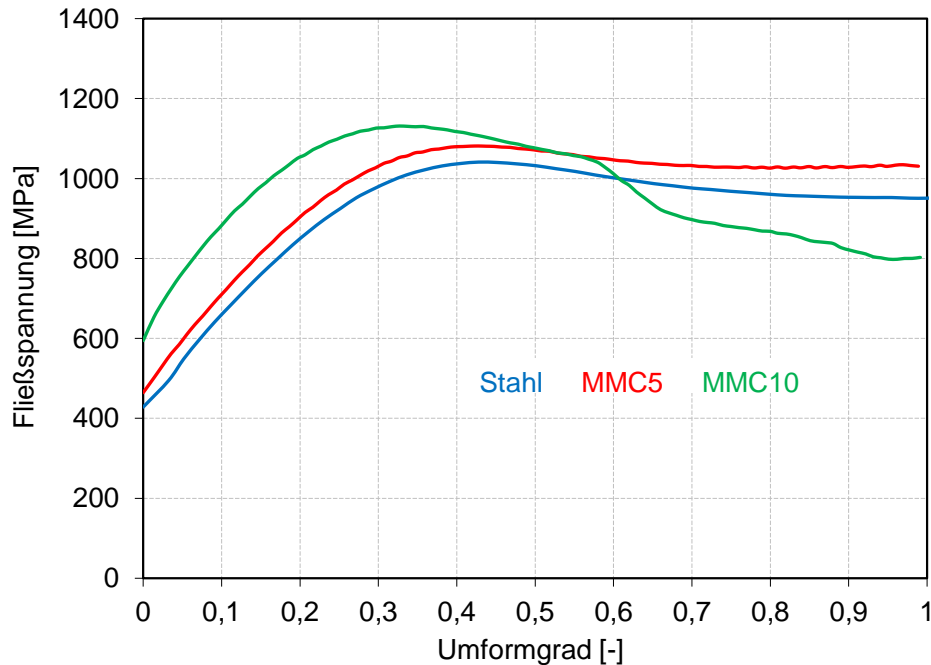
Das Fließspannungsmaximum des MMC10 liegt, nahezu unabhängig von der HP-Temperatur, bereits für einen Umformgrad von 0,3 um ca. 50 MPa über dem des MMC5, das bei einem Umformgrad von ca. 0,4 erreicht wird. Das sich Verringern der Fließspannung des MMC10 bei einem Umformgrad von 0,6 erfolgt vermutlich aufgrund der auftretenden Risse.

Das bei 1100°C heißgepresste MMC5 weist eine Abnahme der Fließspannung ab einem Umformgrad von 0,9 auf. Während nach der Umformung mit einem Umformgrad von 1 die bei 1100°C und 1200°C heißgepressten MMC5s Oberflächrisse aufweisen, ist der bei 1250°C heißgepresste MMC5 rissfrei.

Bild 8.6 zeigt die Kaltfließkurven von Stahl, MMC5 und MMC10 (Charge 0387), die bei der Temperatur von 1250°C heißgepresst worden sind. Der bis zu 10% ansteigende  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt bewirkt gegenüber dem reinen Stahl eine Steigerung der Fließspannung um 40% und des Fließspannungsmaximums um 11%. Das Fließverhalten von MMC5 ist ähnlich dem Fließverhalten von Stahl.



**Bild 8.5:** Einfluss der Heißpresstemperatur auf das Kaltfließverhalten von MMC5 und MMC10 (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob).

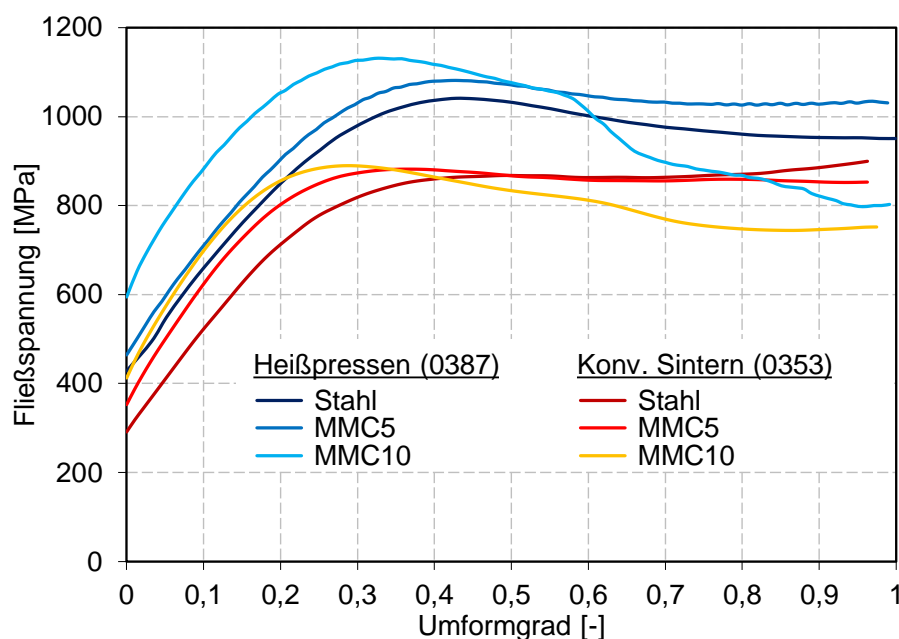


**Bild 8.6:** Einfluss von  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt auf Kaltfließverhalten bei Heißpresstemperatur von 1250°C (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob).

Die mittels Heißpressen hergestellten Werkstoffe weisen gegenüber dem konventionellen Sintern eine höhere Ausgangsfliespannung und damit eine insgesamt höhere Fließspannung auf. Beispielsweise liegt die Ausgangsfliespannung für den MMC10 um 165 MPa

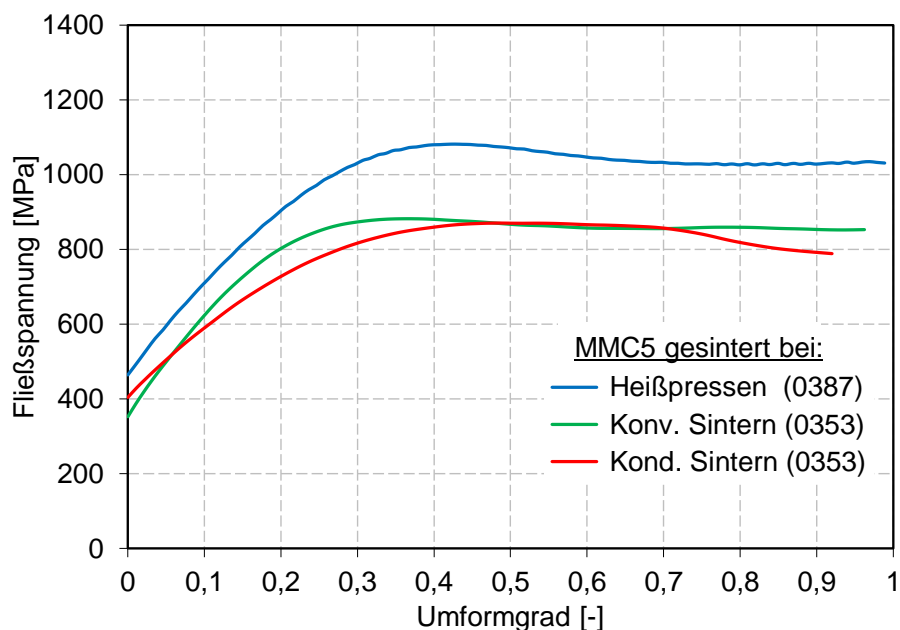


und die maximale Fließspannung um ca. 270 MPa höher (Bild 8.7). Die Schädigung des MMC10 tritt aber bereits früher bei einem Umformgrad von 0,6 auf. Beim Heißpressen erfolgt das Sintern druckabhängig, wodurch ein feinkörniges Gefüge mittels dabei ablaufender Rekristallisationsprozesse eingestellt werden kann. Zum anderen ist für das Heißpressen ein feineres Pulver eingesetzt worden. Die resultierende Korngröße von Austenit liegt nach dem Sintern, je nach  $\text{ZrO}_2$ -Anteil, für heißgepresste Werkstoffe im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  bis 16  $\mu\text{m}$  und für konventionell gesinterte Werkstoffe im Bereich von 30  $\mu\text{m}$  bis 37  $\mu\text{m}$ .



**Bild 8.7:** Kaltfließkurven der bei 1250°C/1 h/30 MPa heißgepressten Werkstoffe (Charge 0387) und der bei 1420°C/2 h/Vakuum gesinterten Werkstoffe (Charge 0353) in Abhängigkeit vom  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt.

Die Gegenüberstellung der über unterschiedliche Herstellungsprozesse hergestellten MMC5 zeigt, dass ein heißgepresster Werkstoff die höhere Fließspannung aufweist (Bild 8.8). Die konventionell gesinterte Probe weist eine um 50 MPa niedrigere Fließspannung auf, wobei die Fließkurven von konventionell und konduktiv gesinterten Proben ungefähr einen maximalen Wert erreichen. Die Fließkurve für konduktiv gesintertes MMC5 nimmt ab einem Umformgrad von 0,72 ab, was auf Werkstoffversagen zurückgeführt werden kann. Die Fließkurven für konventionell gesintertes und heißgepresstes MMC5 haben eine ähnliche Verfestigung, während die von konduktiv gesintertem Werkstoff geringer ist.

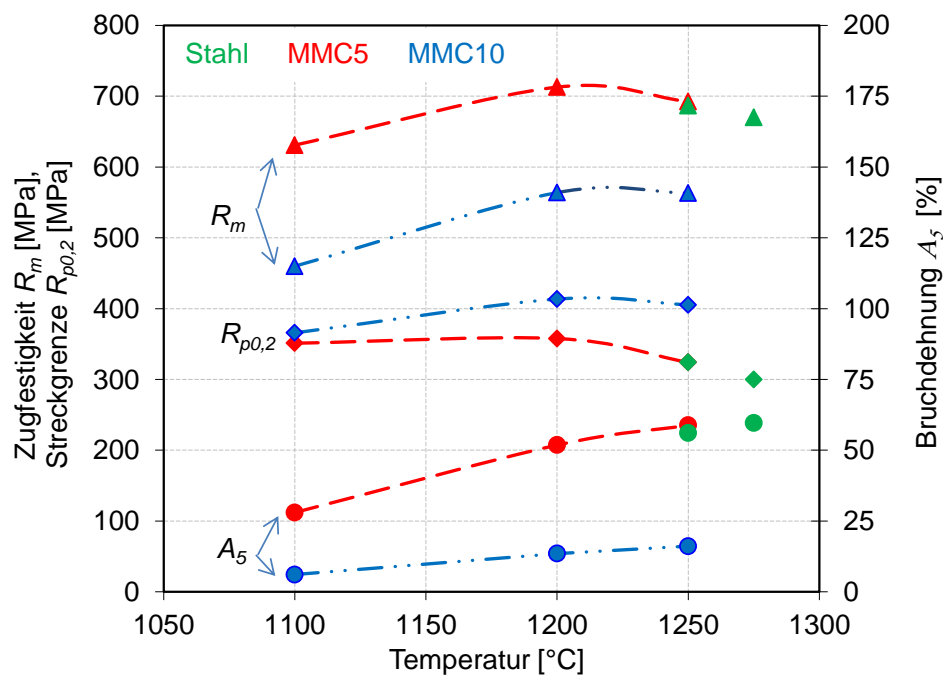


**Bild 8.8:** Kaltfließkurven des über Heißpressen (1250°C/1 h/30 MPa), über konventionelles Sintern (1420°C/2 h/Vakuum) sowie über konduktives Sintern (50 K/min/6 min/40-15 MPa) hergestellten MMC5.

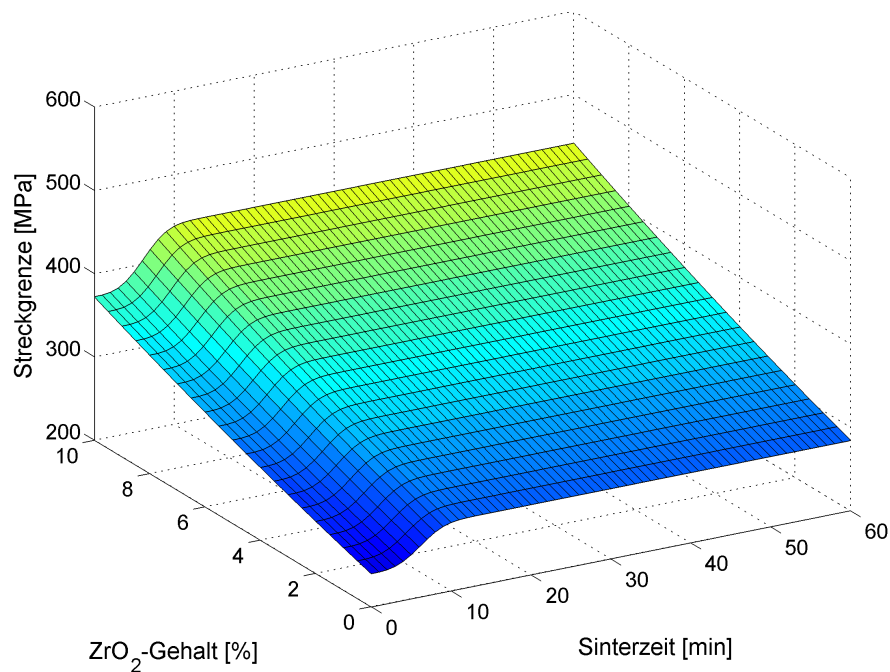
## Zugeigenschaften

Bei Zugbeanspruchung weisen die heißgepressten MMCs bis zu einer Temperatur von 1200°C eine Zunahme der Zugfestigkeit, der Streckgrenze und der Bruchdehnung auf, während oberhalb 1200°C eine leichte Abnahme der Streckgrenze und der Zugfestigkeit von MMC5 mit weiter steigender Bruchdehnung zu beobachten ist (Bild 8.9). Die Gegenüberstellung von MMC5 und MMC10 zeigt im gesamten untersuchten HP-Temperaturbereich eine niedrigere Zugfestigkeit und Bruchdehnung des MMC10 sowie eine höhere Streckgrenze. Die mechanischen Kennwerte für MMC5 bei der HP-Temperatur von 1250°C entsprechen den Eigenschaften der Stahlprobe. Die Erhöhung der HP-Temperatur für Stahlprobe auf 1275°C führt zur Abnahme der Zugfestigkeit und der Streckgrenze, dafür zur leichten Zunahme der Bruchdehnung, was sich durch das Kornwachstum erklären lässt.

Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse, die auf der Basis reaktionskinetischer Modellierung gewonnen wurden zeigen die Abhängigkeit mechanischer Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Streckgrenze, von  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt und Heißpressparametern wie Temperatur und Zeit. Die Bilder 8.10 bis 8.13 vermitteln damit im Überblick und anschaulich den Einfluss der Keramikphase auf diese Eigenschaften. Während die Zugfestigkeit ein Maximum im Bereich von 5%  $\text{ZrO}_2$  aufweist, nehmen mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt die Bruchdehnung erwartungsgemäß ab und die Streckgrenze zu. Die Diagrammflächen weisen hinsichtlich Temperatur und Zeit einen sigmoidalen Verlauf auf, wie er z. B. für logistisches bzw. begrenztes Wachstum oder auch für Diffusionsvorgänge in Festkörpern sowie die damit eng verbundene AVRAMI-Kinetik charakteristisch ist [92].



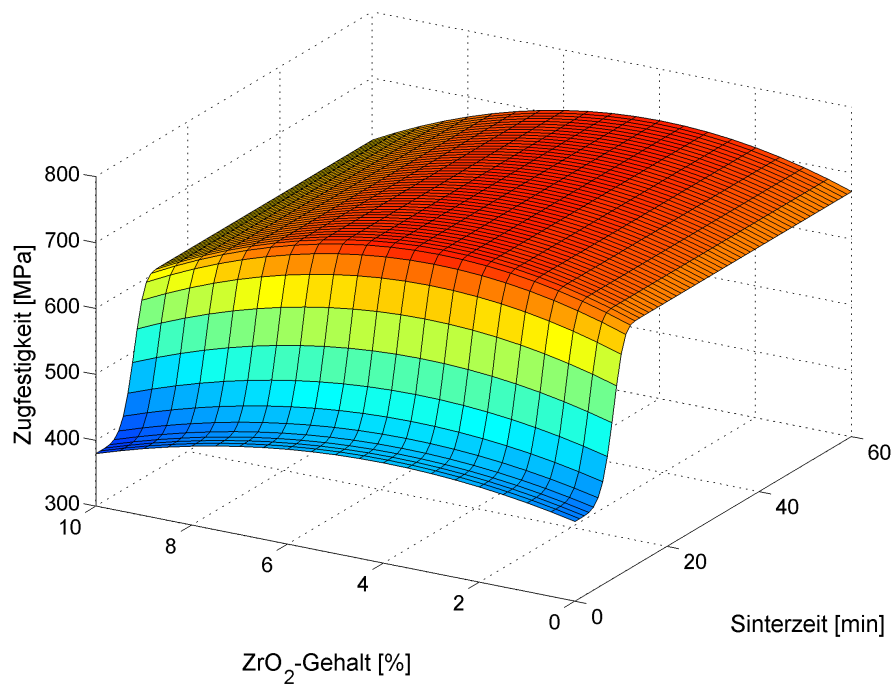
**Bild 8.9:** Einfluss der Heißpresstemperatur auf Zugeigenschaften von MMCs (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob).



**Bild 8.10:** Modellergebnis für Streckgrenze der bei 1200°C/30 MPa heißgepressten MMCs (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob) in Abhängigkeit von ZrO<sub>2</sub>-Gehalt und Sinterzeit.

Wie den Bildern 11.29 bis 11.34 im Anhang zu entnehmen ist, verschiebt sich die optimale Heißpresszeit (dort wo jeweils Zugfestigkeit, Streckgrenze und Bruchdehnung ein

Maximum aufweisen) mit steigender HP-Temperatur zu kürzeren Zeiten sowohl für Stahl als auch für MMCs. Im Temperaturbereich von 1200°C bis 1300°C sind die Werte nach 20 min Sinterzeit erreicht. Anhand dieser Diagrammflächen ist es auch möglich, den Stahl dem MMC10 in Bezug auf mechanische Eigenschaften gegenüberzustellen und direkt vergleichen zu können.

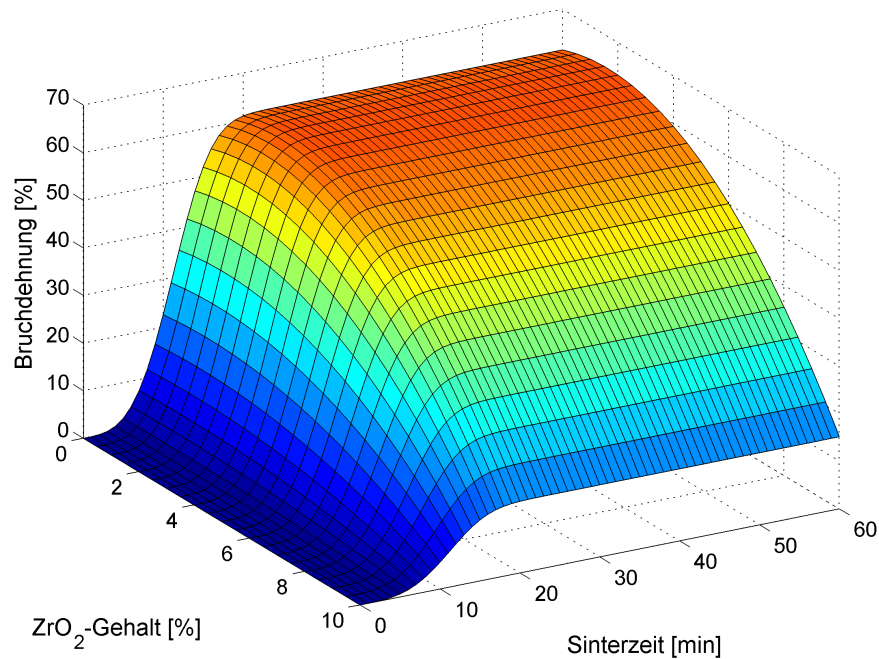


**Bild 8.11:** Modellergebnisse für Zugfestigkeit der bei 1200°C/30 MPa heißgepressten MMCs (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob) in Abhängigkeit von ZrO<sub>2</sub>-Gehalt und Sinterzeit.

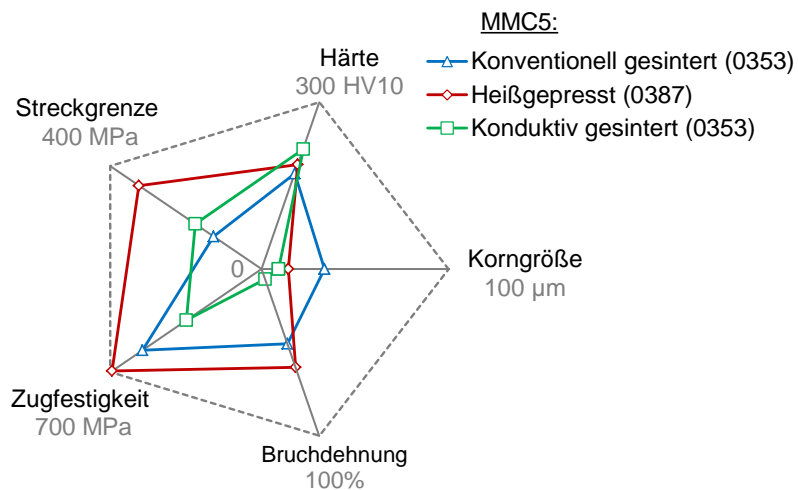
Die Gegenüberstellung der auf dem Weg des konventionellen Sinterns und des Heißpressens gesinterten Werkstoffe (Stahlcharge 0387) zeigt Vorteile des letzten Verfahrens. So erreicht man mit dem Heißpressen eine deutlich feinere Austenitkorngröße sowie daraus folgend höhere Streckgrenzen und Zugfestigkeiten (Tabelle 8.2). Während der undotierte Stahl die gleiche Bruchdehnung unabhängig von der Herstellungsart zeigt, verringert sich diese mit Zugabe von 10% ZrO<sub>2</sub> um ca. 15%. Die Plastizittsverringern in den MMCs wurde gegenüber dem konventionell gesinterten MMC10 durch höhere Werte von Streckgrenze und Zugfestigkeit aufgewogen.

**Tab. 8.2:** Eigenschaften der bei 1380°C/2 h/Ar konventionell gesinterten sowie bei 1250°C/1 h/30 MPa heißgepressten Stähle und MMC10s (Stahlcharge 0387 mit Mg-PSZ grob).

Herstellungsrout	Werkstoff	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	HV10	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A_5$ [%]
Konventionelles Sintern	Stahl	39,6	148	210	626	55
	MMC10	31,4	185	292	500	31
Heißpressen	Stahl	16,1	173	324	687	56
	MMC10	9,0	244	405	563	16



**Bild 8.12:** Modellergebnisse für Bruchdehnung der bei 1200°C/30 MPa heißgepressten MMCs (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob) in Abhängigkeit von ZrO<sub>2</sub>-Gehalt und Sinterzeit.

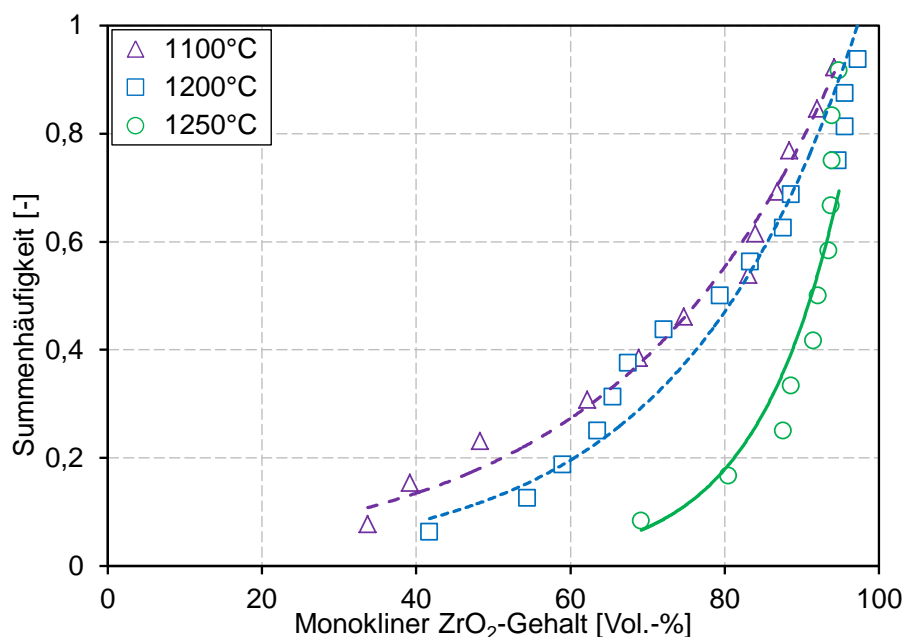


**Bild 8.13:** Eigenschaften des über Heißpressen (1250°C/1 h/30 MPa), über konventionelles Sintern (1420°C/2 h/Vakuum) und über konduktives Sintern (50 K/min/6 min/40-15 MPa) gesinterten MMC5.

Die Gegenüberstellung der drei Herstellungsprozesse hinsichtlich der Eigenschaften des MMC5 weist eine ähnliche Tendenz zu höheren Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen infolge feinerem Austenitgefüge nach dem Heißpressen auf (Bild 8.13). Beim konduktiven Sintern üben Dichteinhomogenitäten einen negativen Einfluss sowohl auf Zugfestigkeit als auch Dehnung aus - trotz des feinkörnigen Austenitgefges. Das konventionelle Sintern lässt zwar eine gute Probenverdichtung zu, die aber wegen der langen Verweildauer bei hohen Sintertemperaturen zum Austenitkornwachstum führt und damit eine Verringerung der Zugfestigkeit des MMC5 bewirkt.

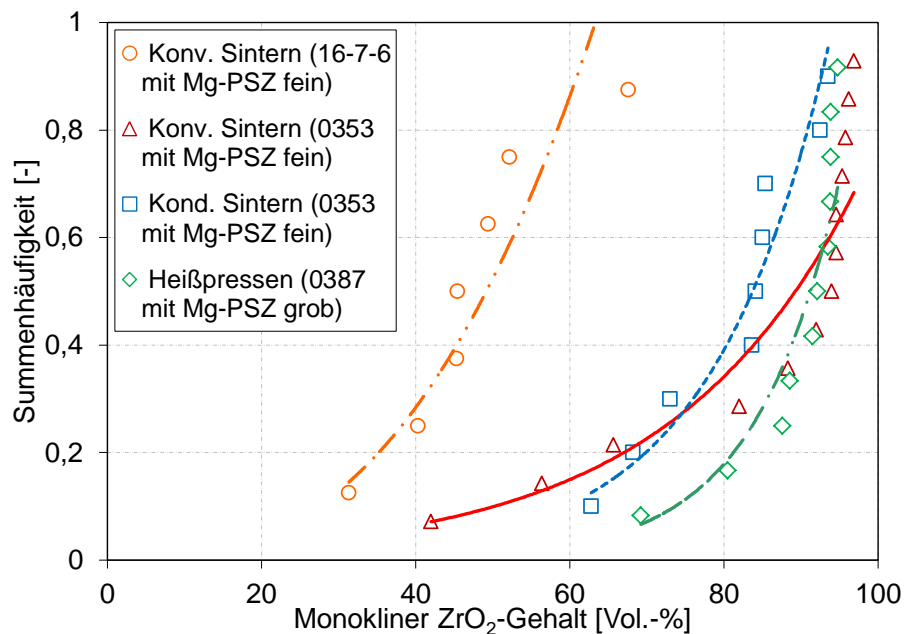
### Phasenzusammensetzung des Zirkoniumdioxids

Das Bild 8.14 zeigt den Einfluss der HP-Temperatur auf den Phasengehalt der Keramik. Der mittlere monokline Phasenanteil (Summenfunktion bei 0,5) steigt mit der Temperatur von 1100°C auf 1250°C von 79% auf 92% an. Die Summenhäufigkeitsverteilung weist bei allen HP-Temperaturen eine exponentielle Abhängigkeit auf, ohne dass für diesen experimentellen Befund eine theoretische Begründung gesucht und gefunden wurde. Es wird dennoch deutlich, dass sich mit steigender HP-Temperatur die monoklinen Keramikanteile zu höheren ZrO<sub>2</sub>-Gehalten verschieben.



**Bild 8.14:** Einfluss der Heißpresstemperatur (Route III) auf monoklinen ZrO<sub>2</sub>-Gehalt in bei 30 MPa während 1 h gesinterten MMC10.

Der monokline ZrO<sub>2</sub>-Gehalt in MMCs auf Basis des Stahls 1.4301 (Chargen 0353 und 0387) hängt geringfügig vom Herstellungsverfahren ab (Bild 8.15). Die 50% Keramikpartikel/ -agglomerate bestehen aus 84% bis 95% monokliner Phase. Eine drastische Abnahme an monokliner Phase wird durch Ersetzen des Matrixstahls auf 16-7-6 erreicht.



**Bild 8.15:** Verteilung des monoklinen  $\text{ZrO}_2$ -Gehaltes in MMC10 nach dem konventionellen Sintern bei  $1350^\circ\text{C}/2\text{ h/Vakuum}$  (Charge 16-7-6) bzw. bei  $1420^\circ\text{C}/2\text{ h/Vakuum}$  (Charge 0353), nach dem konduktiven Sintern bei  $50\text{ K/min}/6\text{ min}/40\text{--}15\text{ MPa}$  (Charge 0312) sowie nach dem Heißpressen bei  $1250^\circ\text{C}/1\text{ h}/30\text{ MPa}$  (Charge 0387).

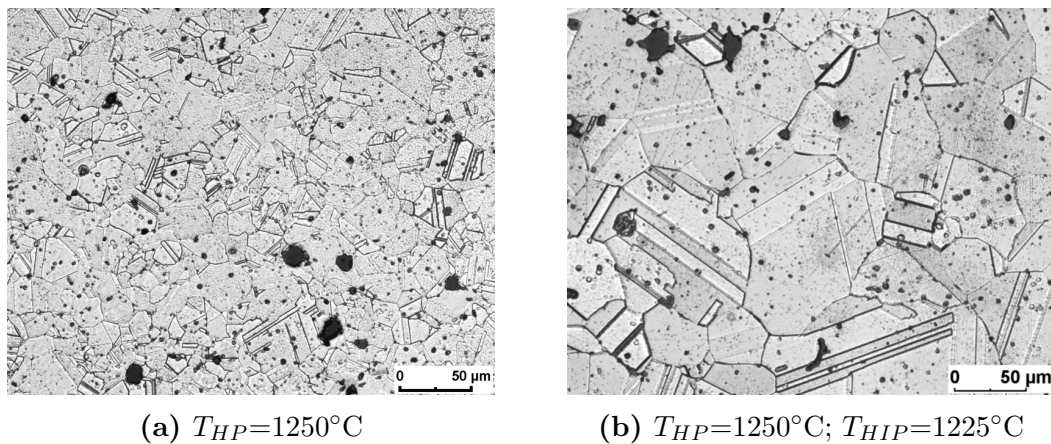
## Heißisostatisches Pressen

Die Stahlproben nach dem Heißpressen bei der Temperatur von  $1250^\circ\text{C}$  und  $1275^\circ\text{C}$  sind dem heißisostatischen Pressen unterzogen worden, um die restlichen Poren zu schließen. Die HIP-Bearbeitung der Proben hat als Ergebnis die volle Verdichtung der Proben gebracht, dafür aber auch drastisches Kornwachstum um einen Faktor von 2,3 bei der Temperatur von  $T_{HP}=1250^\circ\text{C}$  und um einen Faktor von 2,8 bei der Temperatur von  $T_{HP}=1275^\circ\text{C}$  (Tabelle 8.3, Bild 8.16).

**Tab. 8.3:** Einfluss von Post-HIPing auf die relative Dichte und Korngröße des heißgepressten Stahls 0387.

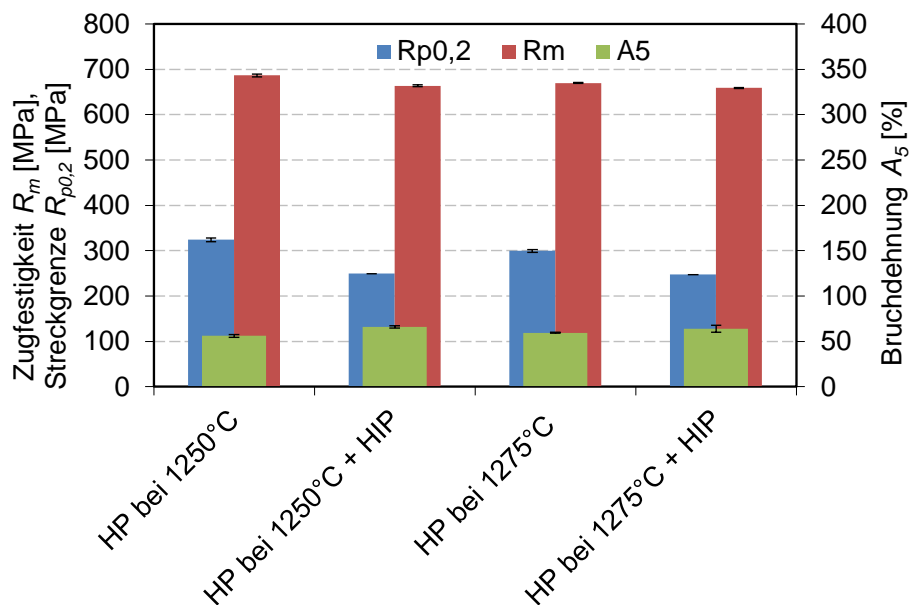
Stahl	HP		Post-HIP	
	$\rho_{rel}$ [%]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\rho_{rel}$ [%]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]
$T_{HP}=1250^\circ\text{C}$	98,6	16,1	100	44,1
$T_{HP}=1275^\circ\text{C}$	99,8	21,3	100	48,3





**Bild 8.16:** Gefügeaufnahme des Stahls 0387 nach dem Heißpressen ohne/mit abschließendem heißisostatischem Pressen.

Die Verdichtung des Stahls mittels HIP-Bearbeitung führt zur Abnahme der Streckgrenze um 18% und 23%, der Zugfestigkeit um 2% und 3% sowie zur Zunahme der Bruchdehnung um 7% und 18%, entsprechend bei HP-Temperaturen von  $1250^{\circ}\text{C}$  und  $1275^{\circ}\text{C}$  (Bild 8.17). Der Grund dafür liegt im Kornwachstum bei der HIP-Bearbeitung, was sich mit der Hall-Petch-Beziehung erklären lässt.



**Bild 8.17:** Einfluss von Post-HIPing auf Zugeigenschaften des heißgepressten Stahls 0387.

### 8.3 Ultraschallmessung

Die Ultraschallmessungen an den heißgepressten Werkstoffen haben gezeigt, dass ein Vergleich der Werkstoffe mit 96% bis 100% relativer Dichte auf Basis des Koeffizienten  $m$  nicht möglich ist. Der Grund dafür liegt in der experimentell erhaltenen nur noch



geringen Dichtevariation von 4%. Bei diesen geringen Unterschieden nahe bei 100% wird der relative Fehler der Dichtewerte zu groß, denn die Berechnungsformel für  $m$  reagiert in diesem Bereich sehr sensibel auf Ungenauigkeiten bei der Dichtebestimmung.

## 8.4 Diskussion

### 8.4.1 Verfahrensabhängige Einflussgrößen

Die Vorversuche haben gezeigt, dass die Route I über Heißpressen von Pulver durch Versuchstemperatur und -druck begrenzt ist.

Der Druck  $P_{HP}$  von 40 MPa erzeugte makroskopische Quer- und Längsrisse auf der Probenoberfläche. Dieser herstellungsbedingte Effekt lässt sich wie folgt erklären: infolge der sphärischen Form von gasverdünsten Stahlpartikeln und der hohen Pressdrücke (besonders bei Materialien mit hoher Härte) erfolgt ein Festigkeitsverlust der Pressprobe. Mit dem Pressdruckanstieg geht verhältnismäßig eine Zunahme der elastischen Kräfte einher, welche Rissbildungen verursachen. Dabei wird der Festigkeitsanstieg von Partikelkontakten verzögert. Die Versuchsdurchführung bei der Temperatur von 1250°C hat eine Wechselwirkung der Probe mit dem Werkzeug zur Folge, womit die Anwendung der Temperaturen oberhalb dieser Temperatur schon kritisch ist. Das bei den Grenzparametern ( $T_{HP}$  von 1250°C bzw.  $P_{HP}$  von 30 MPa) heißgepresste MMC5 zeigte eine hohe relative Dichte, aber niedrige Plastizität bei der Zugbeanspruchung. Unter anderem liegen im Gefüge Partikelgrenzen vor, welche auf schlechte Anbindung hinweisen, obwohl die Bruchfläche eine plastische Wabenstruktur aufweist. Mit der Route I wurden die optimalen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen trotz der zur Verfügung stehenden relativ langen Zeiten bzw. hohen Temperaturen für den Ablauf der Sintervorgänge nicht erreicht.

Trotz der Reduzierung der Sintertemperaturen und -drücke wurden weitere Ausformprobleme, zusammenhängend mit der hohen Fließfähigkeit des Stahlpulvers, hervorgerufen. Das Stahlpulver ist im Zwischenbereich von Stempel und Graphitmatrize bei dem Druckaufbau eingedrungen und das erschwerte Ausformen hat diese Werkzeugzerstörung verursacht.

Da diese Route als ungeeignet für die Herstellung von MMCs erscheint, wurden die anderen Herstellungsmöglichkeiten über die Heißpressenrouten untersucht. Eine gute Lösung dieses Problems stellt die Formgebung des Pulvergemischs mit Hilfe des Kaltpressens bzw. kaltisostatischen Pressens dar (Route II). Wenn die kaltisostatisch gepressten Proben zusätzlich dem Sintervorgang unterzogen werden, finden bei der Sintertemperatur schon die ersten Halsbildungs- und Diffusionsprozesse zwischen den Partikeln statt, die zu besseren Endeigenschaften der heißgepressten Proben führen (Route III).

Mit dem Herstellen des MMC5 auf dem Weg des Trockenpressens des Pulvers vor dem Heißpressen ließen sich die Ausformprobleme vermeiden. Die erzielte Bruchdehnung von MMC5 bei Route II war trotzdem drastisch gering im Gegensatz zum MMC5, hergestellt bei Route III. Die Gegenüberstellung der zwei HP-Routen wies auf den Vorzug der Prozessroute über das Vorsintern, aufgrund des besseren Profils der mechanischen Eigenschaften hin, trotz gleich hoher erreichter relativer Dichte. Obwohl das Vorsintern bei relativ tiefer Temperatur stattfindet, wird eine bessere Anbindung durch abgelaufene Diffusionsprozesse in Proben schon vor dem HP realisiert, die beim abschließenden HP verbessert wird.

Da das Wirkprinzip für das Verdichten von Pulvergemisch zu den kompakten MMC im

Wesentlichen auf den Mechanismen der plastischen Verformung und der Diffusion beruht, kommen bei der Route III beim Heißpressen von vorgesinterten Sintergütern nur vorwiegend die Diffusionsprozesse zum Tragen. Diese führen nicht nur zur vollen Verdichtung des Werkstoffs, sondern auch zur guten Anbindung der Partikeln.

Eine abschließende HIP-Bearbeitung der heißgepressten Proben führte zur Minimierung der Porosität, aber zu keiner Verbesserung der mechanischen Kennwerte. Das drastische Kornwachstum bei dem HIP führt zur Abnahme von Streckgrenze und Festigkeit sowie zu einer Zunahme der Bruchdehnung. Da der HIP-Prozess mit zusätzlichen Kosten und erhöhtem Aufwand verbunden ist, ist seine Durchführung bei dieser Prozesskette nicht zu empfehlen.

Die Gegenüberstellung der Werkstoffeigenschaften nach dem konventionellen Sintern, konduktiven Sintern und Heißpressen hat auf die Vorteile der letzteren Herstellungsrouten hingewiesen. Entsprechend Geguzin in [39] übt der angelegte Druck in den verschiedenen Sinterstadien einen unterschiedlichen Einfluss auf die im Preßling ablaufenden Vorgänge aus. Im ersten Stadium erfolgt eine Erhöhung der Schwindungsgeschwindigkeit, mit der das Ausheilen kleinerer Poren einhergeht. Dabei ändert sich der mittlere Porendurchmesser nur unbedeutend. In anschließenden Stadien werden lediglich der Koaleszenzvorgang der Poren und die Sammelrekristallisation der Körner beschleunigt.

Der monokline Gehalt des  $\text{ZrO}_2$  in MMCs ist nur wenig abhängig von den in der Arbeit untersuchten Sinterverfahren, aber von der Stahlmatrix, die die Diffusionsprozesse steuert (Ist im Kapitel 6 detailliert diskutiert).

## 8.4.2 Werkstoffabhängige Einflussgrößen

### HP-Route III

Das MMC5 erreicht gegenüber dem MMC10 eine höhere relative Dichte bei niedrigeren HP-Temperaturen. Dieser Effekt lässt sich mit dem Unterschied der Pulvergröße zwischen dem Stahl und der Keramik, wie im Kapitel 6 erklärt, nachvollziehen. Weitere Zunahme des  $\text{ZrO}_2$ -Anteils führt zur Anlagerung der  $\text{ZrO}_2$ -Phase an die Partikelgrenzen des Stahls, was eine bessere Verdichtung behindert. Die Verdichtung der Werkstoffe mit steigender HP-Temperatur ist auch mit dem Kornwachstum der austenitischen Phase, welches die schnell ablaufenden Diffusionsprozesse verursacht hat, verbunden. Die  $\text{ZrO}_2$ -Phase behindert dabei das Kornwachstum, so dass die MMC10 ein feineres Gefüge gegenüber dem Stahl aufweisen. Die Kombination aus hoher Dichte des Werkstoffs mit einem ca. 10% hohen  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt bei feiner Austenitkorngröße bewirkt eine höhere Härte und Streckgrenze gegenüber dem MMC5. Dabei sinken die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung drastisch wegen des hohen Anteils an spröder harter Keramikphase. Beim MMC5 tritt eine Abnahme der Zugfestigkeit mit zunehmender Bruchdehnung auf, was auf dem Kornwachstum beruht. Die Bruchflächenanalyse weist ein spröderes Bruchverhalten des MMC10 auf, was auf den Wunsch nach höherer Sintertemperatur für eine bessere Anbindung der Keramik und auf eine Agglomerationsneigung der Keramikpartikel zurückzuführen ist. Aus diesem Grund liegen die mechanischen Eigenschaften beim Zugversuch und beim Kerbschlagbiegeversuch für MMC5 deutlich höher. Bei der Zugbeanspruchung beeinflusst der höhere  $\text{ZrO}_2$ -Anteil die Streckgrenzenzunahme, da die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel die Versetzungsbewegung verhindern. Die Ergebnisse der Stauchversuche weisen eine höhere Fließspannung des bei 1200°C heißgepressten MMCs auf, wobei diese Tendenz durch die Zugversuchsergebnis-

se gestützt wird. Die MMC10 zeigen eine höhere Fließspannung gegenüber den MMC5, dafür aber ein Auftreten von Rissen bei geringeren Umformgraden. So besitzt MMC5 ein höheres Umformvermögen.

Die Durchführung des Heißpressens bei tiefen Temperaturen ermöglicht eine geringere Destabilisierung der Keramik bei solchen Pulvercharakteristiken und Versuchsbedingungen. Aus Sicht der mechanischen Eigenschaften, abhängig von der weiteren Anwendung des Bauteils, sind die höheren HP-Temperaturen zu bevorzugen. Der Vergleich von Eigenschaften des heißgepressten Werkstoffes mit auf den anderen Wegen hergestellten MMCs zeigte die deutlich höheren Streckgrenzen- und Festigkeitswerte, die durch fein beibehaltenes Austenitkorn zurückzuführen ist. Der Unterschied in dem monoklinen Phasenanteil des  $\text{ZrO}_2$  ist verschwindend gegenüber den anderen Herstellungsverfahren.

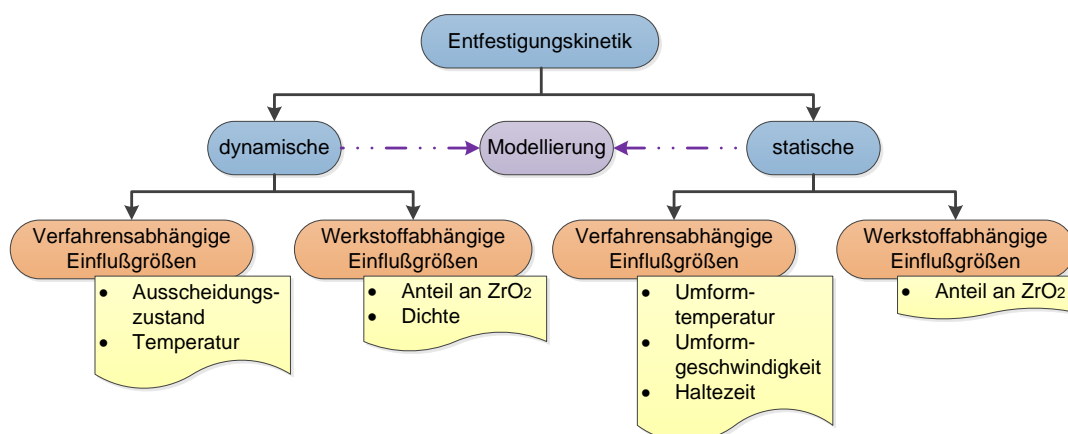
### Modellierung

Die reaktionskinetische Modellierung der mechanischen Eigenschaften auf Basis experimenteller Daten lässt die Zusammenhänge zwischen  $\text{ZrO}_2$ -Anteil sowie Heißpressparametern Temperatur und Zeit anschaulich hervortreten. Sogar eine gewisse Extrapolation auf einen über den eingeschränkten Messdatenbereich hinaus erweiterten Wertebereich ist möglich. Damit ist es auch umgekehrt möglich, zu gewünschten Zieleigenschaften des Werkstoffes die betreffenden Werkstoff- und Verfahrensparameter anhand dieser Modelle und in Abhängigkeit von der Anwendung auszuwählen.



## 9 Entfestigung

Bei den sich anschließend weiterführenden Untersuchungen lag der Schwerpunkt auf dem Einfluss des Werkstoffzustandes eines vorgesinterten Halbzeuges (Porosität,  $\text{ZrO}_2$ -Anteil). Dabei wurde das Umformverhalten, speziell das Entfestigungsverhalten analysiert (Bild 9.1). Der Grund dafür liegt in der erforderlichen Einstellung eines rekristallisierten und damit feinkörnigen Gefüges, wie es aus dem gesinterten, aber grobkörnigen Ausgangszustand des Verbundwerkstoffs einzustellen ist. Zur qualitativen Beschreibung der betreffenden Abhängigkeiten des entfestigten Anteils sowohl bei dynamischer als auch bei statischer Entfestigung wurden halbempirische bzw. teilphysikalische Modelle herangezogen. Zur Erfassung der konkreten quantitativen Abhängigkeiten wurden Modellparameter unter Einbeziehung der gewonnenen experimentellen Ergebnisse ermittelt. Weiter aufgeführte Ergebnisse sind in [138] publiziert worden.

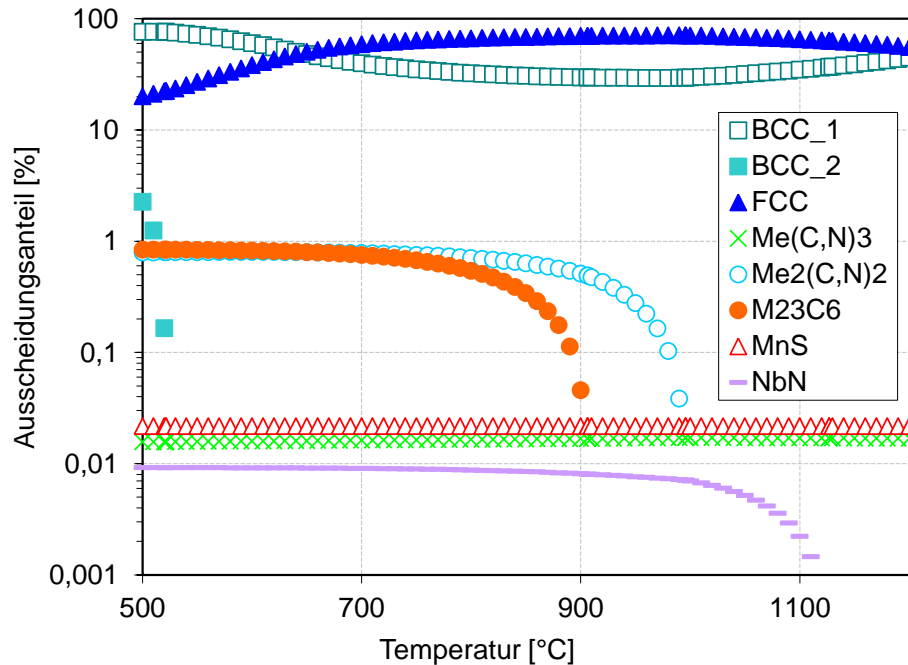


**Bild 9.1:** Flussdiagramm zur Ergebnisdarstellung bei Entfestigung.

### 9.1 Ausscheidungszustand und Auswahl der Aufheiztemperatur

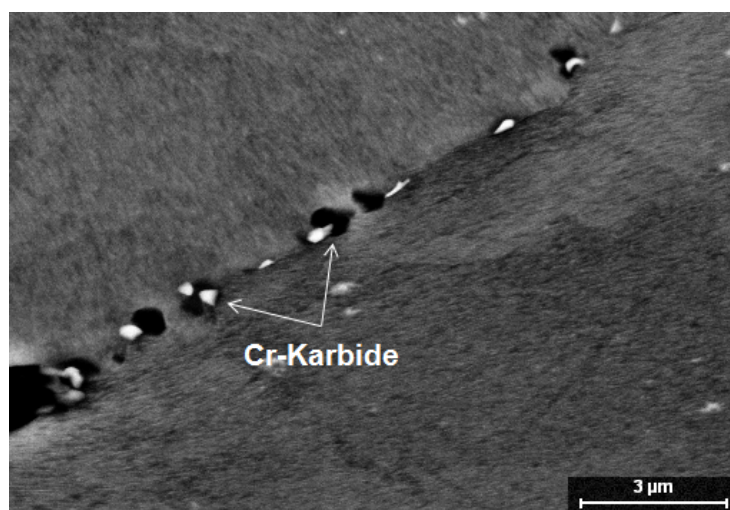
Die Untersuchungen zum Auflösungsverhalten von Ausscheidungen beim Erwärmen der Stahlmatrix verfolgten das Ziel, die möglichen Ursachen zur Beeinflussung der Rekristallisation im Voraus zu ermitteln sowie eine optimale Aufheiztemperatur vor der Umformung für den Verbundwerkstoff aus Sicht der vollständig gelösten Legierungselemente zu bestimmen.

In Bild 9.2 ist der ausgeschiedene Anteil gegen die Temperatur dargestellt. Danach existieren nach einem gleichgewichtsnahen Erwärmen auf 900°C ausgeschiedene Chrom-Carbonitride.



**Bild 9.2:** Auflösungsverhalten der Ausscheidungen im austenitischen Stahl AISI 304 (Charge 0353).

Die REM-Analyse weist nach Erwärmen auf 900°C und Halten für 3 Minuten ungelöste Ausscheidungen an Stahlkorngrenzen auf (Bild 9.3), die zu Chrom-Carbonitriden gehören dürften. Die Ausscheidungen weisen ein Größenspektrum von 70 bis 300 nm auf.



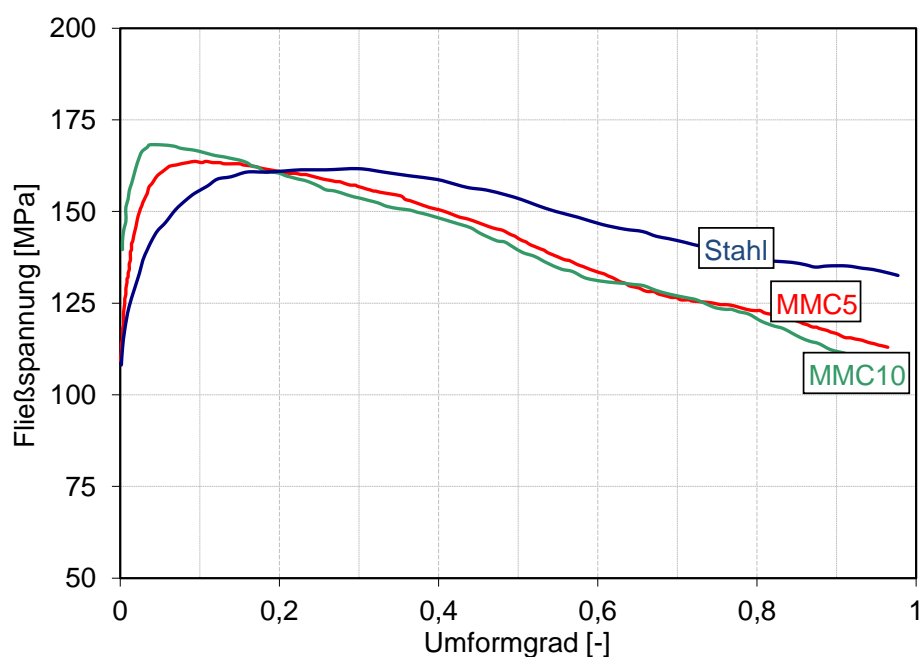
**Bild 9.3:** REM-Aufnahmen von austenitischem Stahl mit Cr-Karbiden.

Weiterhin ist aus Bild 9.2 zu entnehmen, dass bis zu einer Temperatur von 1120°C NbN-Ausscheidungen im Stahl beständig sind und erst danach in Lösung gehen. Auf Grund

dessen wurde festgelegt, die Aufheiztemperatur vor der Umformung auf 1100°C zu setzen, um einerseits homogene Matrix mit aufgelösten Chrom-Carbonitriden zu erhalten und andererseits durch die bei dieser Temperatur nicht gelösten NbN-Ausscheidungen das normale Kornwachstum zu hemmen sowie das abnormale Kornwachstum zu unterbinden.

## 9.2 Dynamische Entfestigung

Das dynamische Entfestigungsverhalten wurde anhand von Warmfließkurven analysiert. In Bild 9.4 ist der Einfluss des ZrO<sub>2</sub>-Anteils auf die Fließspannung bei der Umformtemperatur von 1000°C des dicht gesinterten Werkstoffes dargestellt.



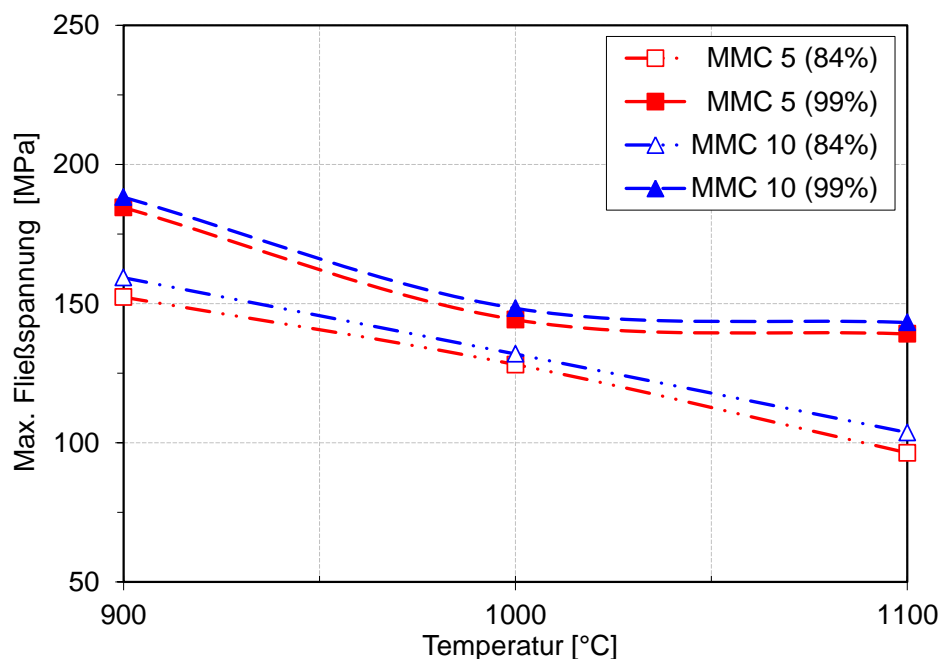
**Bild 9.4:** Bei 1000°C experimentell ermittelte Fließkurven von Stahl, MMC5 und MMC10 mit einer relativen Dichte von 99%.

Allen aufgenommenen Warmfließkurven ist gemeinsam, dass sie ein Maximum aufweisen, um dann mit zunehmendem Umformgrad infolge dynamischer Erholungs- und Rekristallisationsvorgängen kontinuierlich abzunehmen, wobei das stationäre Fließspannungsniveau im Untersuchungsbereich nicht erreicht wird. Wie die Form der Fließkurven belegt, ist die dynamische Rekristallisation - neben der Versetzungsverfestigung - der bestimmende Vorgang während der Umformung. Einer der Hauptgründe dafür ist in niedrigen Werten der Stapelfehlerenergie der kfz-Kristallstruktur der Stahlmatrix zu sehen. Aus Bild 9.4 ist ersichtlich, dass es mit zunehmendem ZrO<sub>2</sub>-Anteil zur Erhöhung der maximalen Fließspannung  $k_f$  und zur Reduzierung des Umformgrades, bei dem das Fließspannungsmaximum auftritt, kommt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Bildung von Keimen für die dynamische Rekristallisation mit steigendem ZrO<sub>2</sub>-Anteil schneller stattfindet. Das höhere Niveau der maximalen Fließspannung hängt bei größeren ZrO<sub>2</sub>-Anteilen mit dem Mechanismus der Teilchenverfestigung zusammen, die damit eine Festigkeitssteigerung des Compositewerkstoffes bewirkt. Die dynamische Rekristallisation lässt die Fließspannung beim Zusatz

von  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln im Vergleich zu reinem Stahl deutlicher absinken.

Die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel stellen Hindernisse für die Versetzungsbewegung bei den Verfestigungsprozessen dar, was auf die schnellere und höhere Verfestigung zurückzuführen ist. Nach dem Überschreiten der kritischen Fließspannung findet die Keimbildung statt, die als erste in Bereichen der erhöhten Versetzungsdichte in der Nähe der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel auftritt. Gegenüber dem reinen Stahl erzeugt eine  $\text{ZrO}_2$ -Zugabe zum MMC zusätzliche Korngrenzfläche, wodurch die Kornneubildung begünstigt wird. Die Entfestigungsprozesse laufen deswegen in MMCs schneller ab.

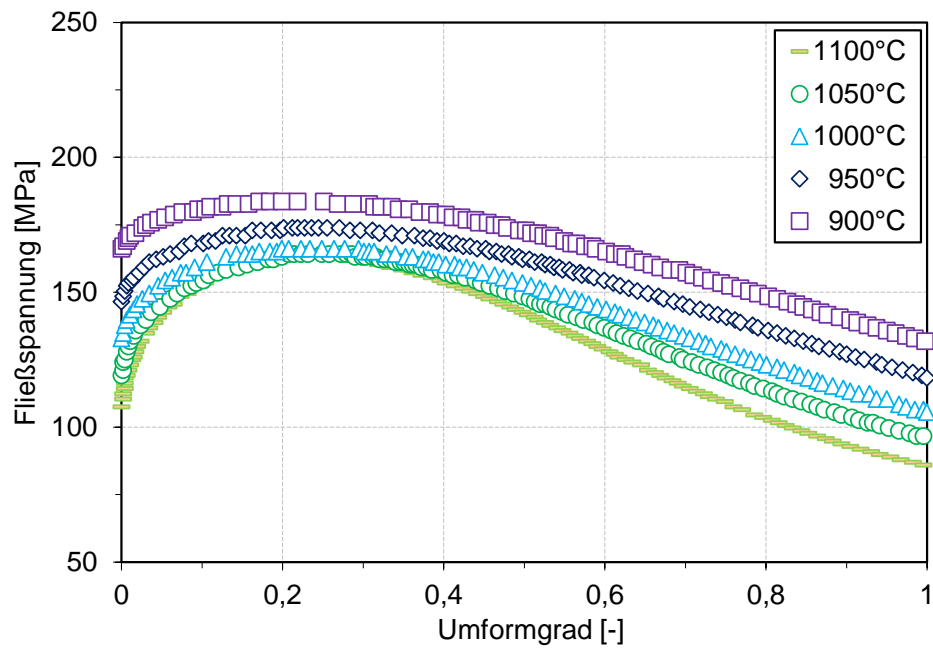
In Bild 9.5 und 9.6 sind Einflussgrößen, wie die Umformtemperatur, der Volumenanteil der Keramikphase sowie die Ausgangsdichte des Werkstoffes auf die Fließspannung zusammengestellt. Eine Anhebung der Umformtemperatur führt - wie bekannt - zur Erniedrigung der Fließspannung. Ausgehend von einer Dichte von 84% erhöht sich die Festigkeit mit Annäherung des MMC an den inkompressiblen Zustand (99% Dichte) um einen Wert von ca. 30 MPa. Mit Erhöhung des Anteils spröder  $\text{ZrO}_2$ -Partikel von 5% auf 10% ist ein Anstieg der Fließspannung um ca. 15 MPa verbunden.



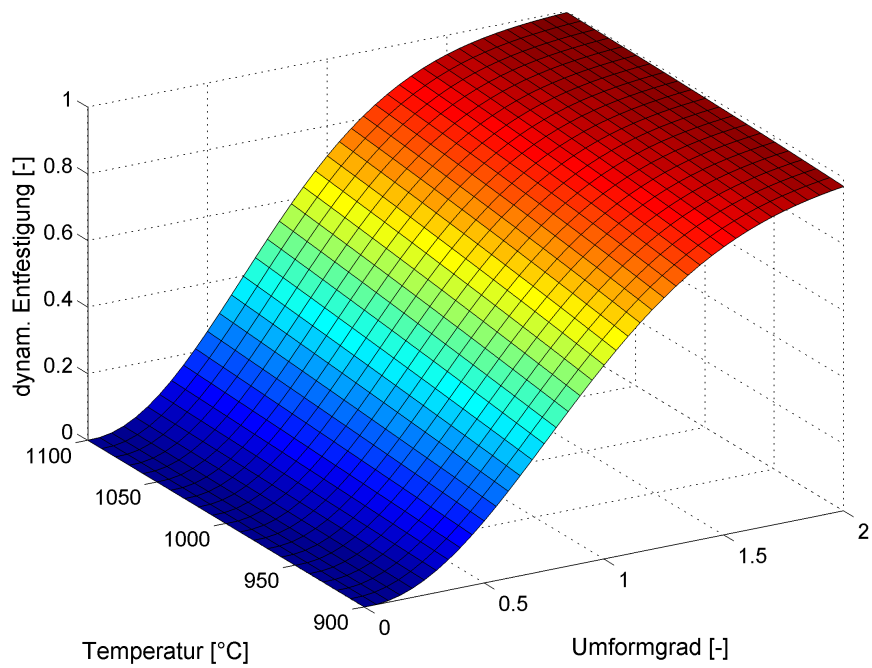
**Bild 9.5:** Maximale Fließspannung als Funktion von  $\text{ZrO}_2$ -Anteil, Ausgangsdichte und Umformtemperatur.

In Bild 9.7 sind Ergebnisse der Modellierung der dynamischen Entfestigung auf Basis reaktionskinetischer Berechnungsgleichungen dargestellt. Die Modellrechnung zeigt, dass eine weitgehend vollständige dynamische Rekristallisation erst bei höheren Umformgraden von 1,5-2 erreicht wird. Der Einfluss der Temperatur ist im untersuchten Bereich dagegen weniger ausgeprägt und bewirkt nur im mittleren Umformgradbereich mit wachsender Temperatur eine raschere dynamische Entfestigung.

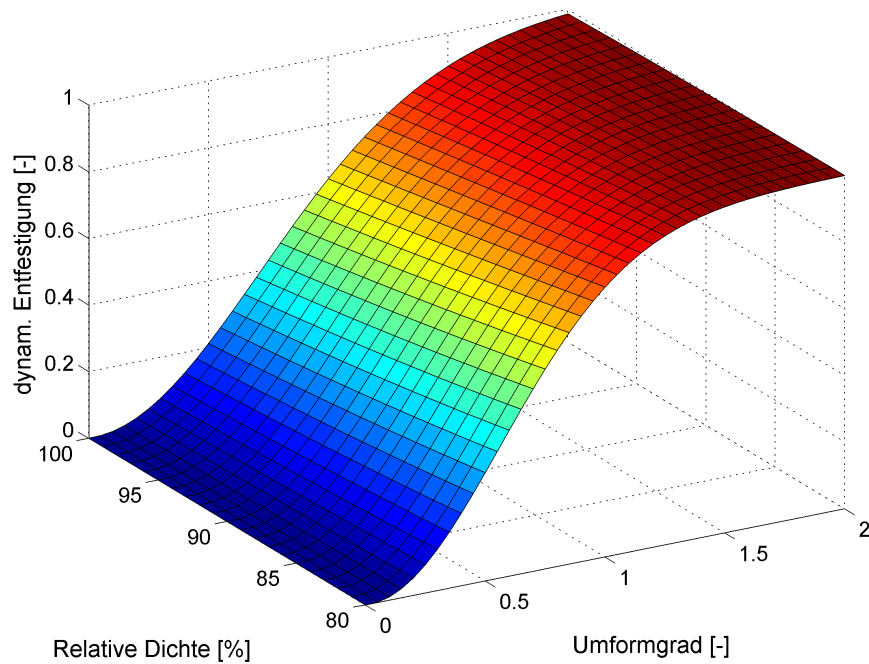




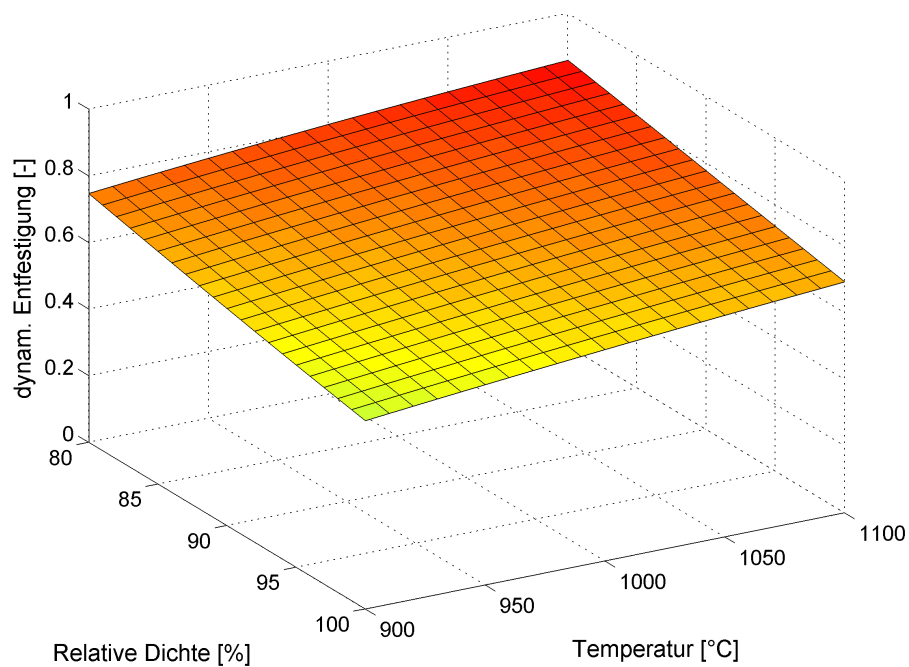
**Bild 9.6:** Modellierte Fließkurven von MMC10 mit der  $\rho_{rel}$  von 99%.



**Bild 9.7:** Dynamische Entfestigungskinetik von MMC10 ( $\rho_{rel}$  von 99%) als Funktion von Temperatur und Umformgrad.



**Bild 9.8:** Dynamische Entfestigungskinetik von MMC 10 bei Umformtemperatur von 1000°C als Funktion von Ausgangsdichte und Umformgrad.



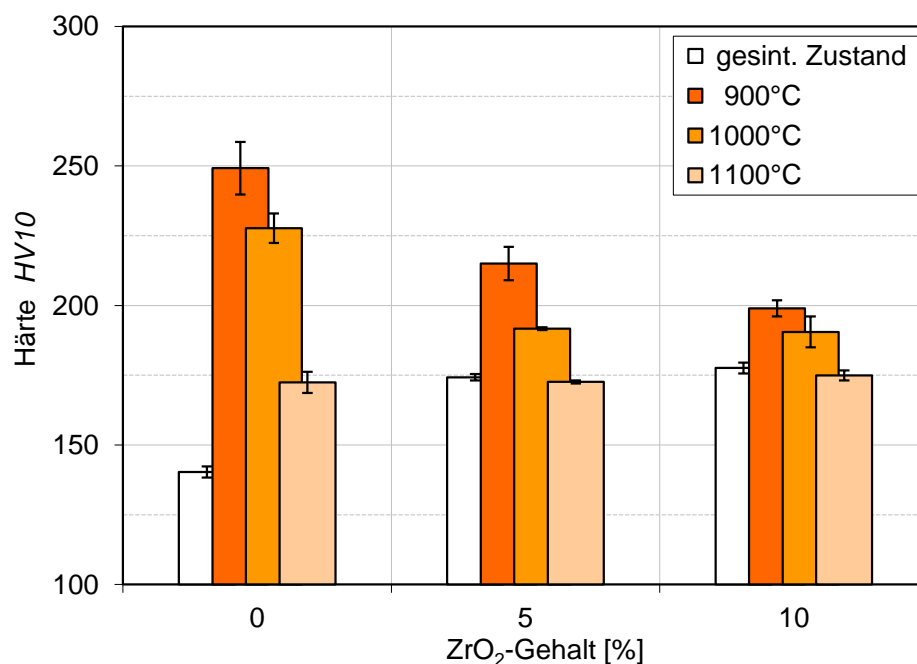
**Bild 9.9:** Dynamische Entfestigungskinetik von MMC10 als Funktion von der Ausgangsdichte und Umformtemperatur bei einem Umformgrad von 1.

Die Fließkurvenmodelle vermitteln - neben der Fließspannung - die Abhängigkeit der dynamischen Entfestigung von Umformgrad, Temperatur und relativer Dichte. Der Einfluss der relativen Dichte vor der Umformung hat - gegenüber dem Umformgrad - kaum Auswirkung auf die dynamische Entfestigung, wie Bild 9.8 zeigt.

Den Einfluss von Temperatur und relativer Dichte bei einem Umformgrad von 1 vermittelt das Bild 9.9. Es zeigt einen Anstieg der dynamischen Entfestigung mit steigender Temperatur und sinkender relativer Dichte. Der Temperatureinfluss erklärt sich aus der thermischen Aktivierung, während der Einfluss der relativen Dichte aus der Korrelation von innerer Grenzfläche und Dichte resultiert. Dabei spielt die Anzahl der Poren mit Änderung der Dichte eine zentrale Rolle.

### 9.3 Statische Entfestigung

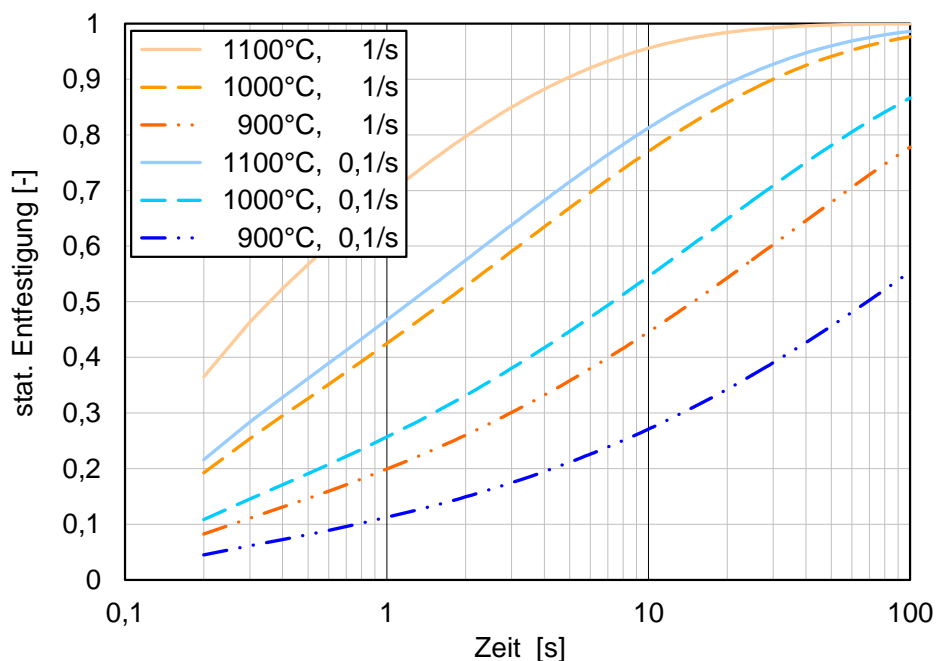
In Bild 9.10 ist der Härteverlauf des Werkstoffes in Abhängigkeit von der Umformtemperatur und des  $\text{ZrO}_2$ -Anteils nach dem Doppelstauchversuch mit der Umformgeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$  und der Halte- bzw. Pausenzeit von 10 s zwischen Umformschritten dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass die Härte mit steigender Umformtemperatur für alle  $\text{ZrO}_2$ -Anteile erwartungsgemäß abnimmt. Das höchste Härteniveau weist der reine Stahlwerkstoff bei der Umformtemperatur von  $900^\circ\text{C}$  auf. Der Zuwachs an  $\text{ZrO}_2$ -Anteil führt zur kontinuierlichen Abnahme der Härte und erreicht bei 10%  $\text{ZrO}_2$  eine Reduzierung um 20% in Bezug auf die Härte des reinen Stahls. Die Erhöhung der Umformtemperatur auf  $1100^\circ\text{C}$  führt bei den Composite-Werkstoffen mit  $\text{ZrO}_2$ -Anteilen zum Abfall der Härte auf das Ausgangsniveau, während dessen der reine Stahlwerkstoff immer noch eine um 20% höhere Härte als im Ausgangszustand aufweist.



**Bild 9.10:** Härteprofil von Stahl, MMC5 und MMC10 als Funktion von Temperatur und vom  $\text{ZrO}_2$ -Anteil bei Umformgeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$  und Pausenzeit von 10 s.

Die Härte des Ausgangswerkstoffs nimmt mit der Zugabe an harten  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln zu, was mit dem Mechanismus der Partikelverstärkung im Einklang steht. Während im Stahl die Entfestigungsprozesse mit steigender Umformtemperatur langsamer ablaufen, deutet die Härteabnahme mit der  $\text{ZrO}_2$ -Zugabe auf die schnelleren Rekristallisationsvorgänge in MMCs hin. Solches Entfestigungsverhalten lässt sich dadurch erklären, dass die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel die Versetzungsbewegung behindern und damit Bereiche erhöhter Versetzungsdichte bilden, die dann günstigere Orte für die Kornneubildung sind.

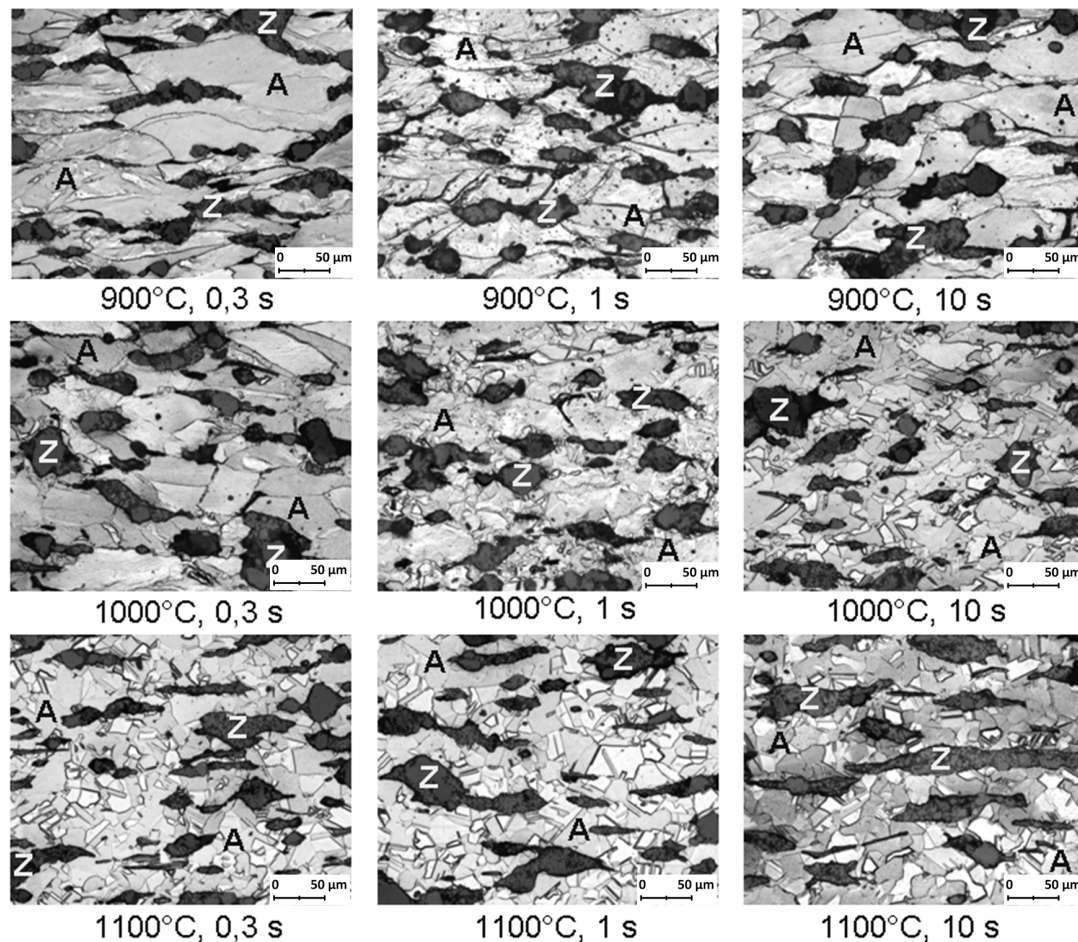
Im Bild 9.11 sind die für unterschiedliche Umformtemperaturen und Umformgeschwindigkeiten ermittelten Entfestigungswerte für den Composite-Werkstoff mit 10%  $\text{ZrO}_2$  über der logarithmierten Haltezeit dargestellt. Im gesamten untersuchten Temperatur- und Geschwindigkeitsbereich zeigt der Composite-Werkstoff sigmoidale bzw. S-förmige Entfestigungsverläufe. Erwartungsgemäß erfolgt die statische Entfestigung mit wachsender Umformgeschwindigkeit und steigender Temperatur rascher. So wird bei einer Umformtemperatur von  $1100^\circ\text{C}$  und der Umformgeschwindigkeit von  $1\text{ s}^{-1}$  die vollständige Entfestigung nach 40 s erreicht. Eine Erhöhung der Umformgeschwindigkeit von 0,1 auf  $1\text{ s}^{-1}$  verkürzt, unabhängig von der Temperatur, die Zeit für 50% Entfestigung auf 1/4. Im Vergleich zur Umformgeschwindigkeit wird der zeitliche Verlauf der Entfestigung mit steigender Umformtemperatur von  $900^\circ\text{C}$  bis  $1100^\circ\text{C}$  etwa um das mehr als 30-fache beschleunigt.



**Bild 9.11:** Statische Entfestigungskinetik von MMC10 als Funktion von Temperatur und Umformgeschwindigkeit.

Im Bild 9.12 ist die Gefügeentwicklung längs der Entfestigungskurve für eine Umformtemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  und eine Umformgeschwindigkeit von  $1\text{ s}^{-1}$  zu sehen. Die Gefügeaufnahmen dokumentieren, dass korrespondierend mit der Entfestigung eine Gefüge Neubildung abläuft. Nach kurzer Haltezeit von  $0,3\text{ s}^{-1}$  ist noch Verformungsgefüge, das sich durch ausgeprägte Substrukturen innerhalb der umgeformten Körner auszeichnet, zu erkennen. Mit wachsender Haltedauer wird die Substruktur abgebaut und es bilden sich zunehmend globular aussehende Körner. Dies steht im Einklang zu den mit der Zeit

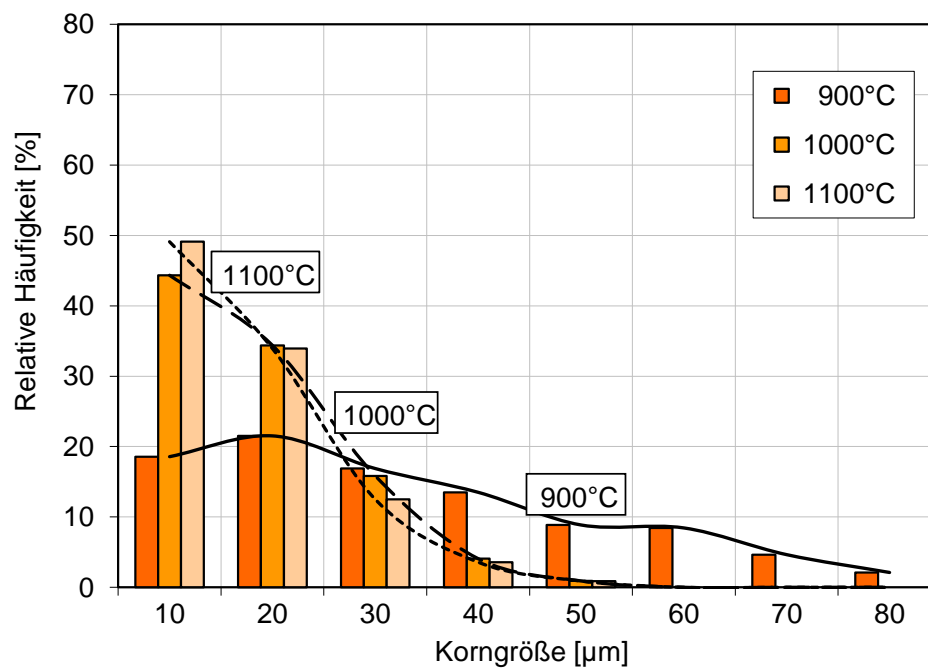
abnehmenden Härtewerten. Die Gefügeentwicklung (Bild 9.12) zeigt den Einfluss zunehmender Umformtemperatur bei einer konstanten Haltezeit von 1 s. Daraus wird deutlich, dass der Anteil an rekristallisierten Körnern mit zunehmender Umformtemperatur erwartungsgemäß ansteigt. So zeigen die Ergebnisse der relativen Häufigkeit der Korngrenzenverteilung mit zunehmender Umformtemperatur eine deutliche Verschiebung der Maxima zu kleineren Korngrößen (Bild 9.13).



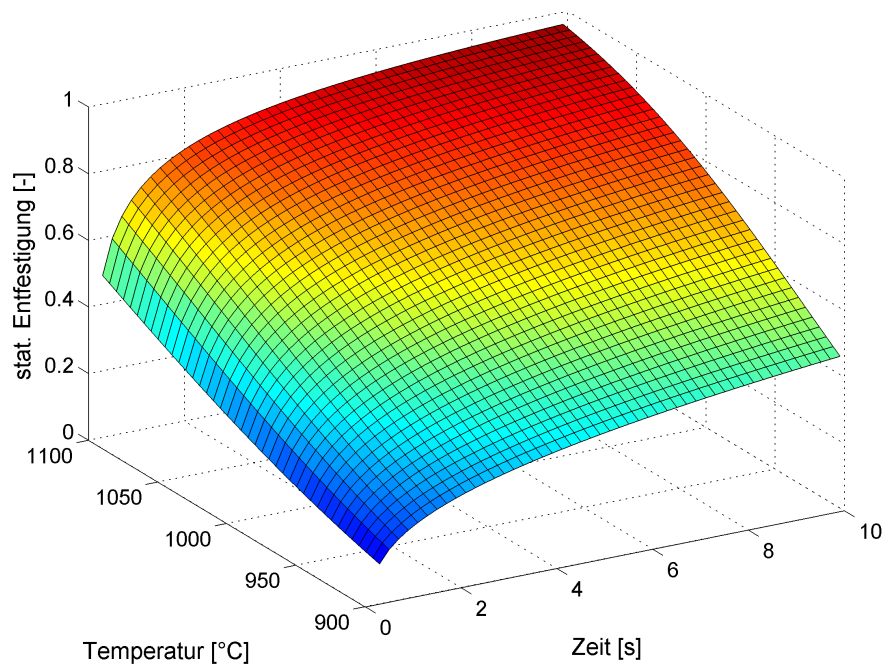
**Bild 9.12:** Gefügeentwicklung von MMC10 als Funktion von Pausenzeit und Temperatur bei Umformgeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$  (A - Austenit, Z - Zirkoniumdioxid).

Die dargestellten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die im Composite-Werkstoff vorhandenen  $\text{ZrO}_2$ -Partikel die Prozesse der statischen Entfestigung gegenüber reinem Stahl deutlich beschleunigen (Bild 9.14). Dabei hängt die Festigkeitsabnahme nur geringfügig vom  $\text{ZrO}_2$ -Anteil ab. Der Grund liegt in einer ungünstigen agglomeratähnlichen Verteilung der  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.

Die Untersuchungen haben dem Aufbau eines Modells zur statischen Entfestigung auf der Grundlage von reaktionskinetischen Berechnungsgleichungen beigetragen. Im Bild 9.14 sind die Ergebnisse der Modellierung für den Composite-Werkstoff mit 10%  $\text{ZrO}_2$  bei der Umformgeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$  dargestellt.



**Bild 9.13:** Relative Häufigkeit der Austenitkorngröße von MMC10 bei einer Umformgeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$  und einer Pausenzeit von 1 s.



**Bild 9.14:** Statische Entfestigung von MMC10 als Funktion von der Temperatur und Pausenzeit bei der Umformgeschwindigkeit von  $1 \text{ s}^{-1}$ .

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden das Verdichtungsverhalten und die Eigenschaften von TRIP-Matrix-Composite-Werkstoffen, bestehend aus einer austenitischen Stahlmatrix unter Zugabe von Mg-PSZ-Keramikteilchen, untersucht. Die Erzeugung des Verbundwerkstoffs wurde mit drei unterschiedlichen Verfahren vorgenommen, dem konventionellen Sintern, dem konduktiven Sintern sowie dem Heißpressen. Diese Herstellungsverfahren und Eigenschaften wurden vergleichend gegenübergestellt. Hierzu wurden die Stähle vom Typ 1.4301 und z. T. 16-7-6 und 16-6-6 sowie MMCs, denen bis zu 30% Mg-PSZ beigemischt wurde, verwendet. Zur Untersuchung des Gefüges der Sinterkörper wurden Methoden wie Dichtemessung, Metallographie, REM-Analyse, Mikrosondenuntersuchung, EBSD-Analyse, Ultraschallmessung und magnetische Waage angewendet. Die mechanischen Eigenschaften wurden anhand von Zug- und Druckversuch sowie mit Härtemessung und Kerbschlagversuch bei Raumtemperatur ermittelt. Während die konventionelle Sinter- und die Heißpressroute zur Herstellung von TRIP-Matrix-Composite mit der Stahlmatrix 1.4301 und der Mg-PSZ-Keramik optimiert worden sind, sind zum konduktiven Sintern noch weitergehende Untersuchungen erforderlich. Im Folgenden werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

### Auswahl von Verfahren und Werkzeugen

- Es wurde ein Werkzeug zum konduktiven Sintern entworfen, gebaut und thermisch verbessert und optimiert.
- Die Untersuchungen zum Heißpressen haben eine nahezu optimale Herstellungsrouten ergeben, und zwar durch Kaltpressen, anschließendes Vorsintern bei 1100°C/1 h sowie abschließendes Heißpressen.
- Die HIP-Behandlung hat sich für die Nachverdichtung der heißgepressten Proben als nicht effektiv herausgestellt.

### Prozess- und Eigenschaftsmodellierung

- Beim konventionellen Sintern wurden durch eine experimentell gestützte mathematisch-physikalische Modellierung die wichtigsten Abhängigkeiten der Dichte der MMCs von den Sinterparametern, wie der Temperatur und der Zeit, sowie dem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt quantifiziert.
- Die Temperatúrausbildung im Sintergut während des konduktiven Sinterns wurde auf Basis physikalisch-mathematischer Gleichungen in Abhängigkeit von der Stromstärke, der Probengeometrie und dem ZrO<sub>2</sub>-Gehalt modellhaft erfasst. Die reaktionskinetische Modellierung stellte die Grundlage dar, um die wichtigsten Abhängigkeiten hinsichtlich der Herstellungsverfahren sowie der resultierenden Werkstoffeigenschaften der MMCs zu zeigen.

- Die mechanischen Eigenschaften für Streckgrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung wurden für heißgepresste MMCs anhand einer physikalisch-mathematisch und experimentell gestützten Modellierung abhängig von Heißpresstemperatur, -zeit und  $\text{ZrO}_2$ -Anteil dargestellt.

#### Einflussgrößen auf die mechanischen Eigenschaften

- Die chemische Zusammensetzung der Stahlmatrix übt einen signifikanten Einfluss auf die charakteristische Solidustemperatur und damit auf die optimale Sinter Temperatur sowohl bei dem konventionellen Sintern als auch beim konduktiven Sintern aus.
- Ein steigender  $\text{ZrO}_2$ -Anteil bewirkt das frühzeitige Versagen des MMCs trotz höherer Streckgrenze bei der Zugbeanspruchung. Auch die Fließspannung ist bei Druckbeanspruchung nach allen Sinter Routen höher gegenüber gesintertem Stahl.
- Die experimentellen Untersuchungen des konduktiven Sinterns haben gezeigt, dass ein zunehmender Vorsinter- und Sinterdruck und eine abnehmende Aufheizgeschwindigkeit eine höhere Dichte und höhere Fließspannung des Werkstoffes ergeben. Die Sinterverweildauer für MMCs mit hohem  $\text{ZrO}_2$ -Anteil soll gegenüber dem mit geringem  $\text{ZrO}_2$ -Anteil verlängert werden, da der  $\text{ZrO}_2$ -Anteil den Sinterprozess verzögert. Die chemische Zusammensetzung der Stahlmatrix übt aufgrund der charakteristischen Solidustemperatur einen Einfluss auf die Endigenschaften aus.

#### Die optimale Sintermethode

- Die bessere Eigenschaftskombination, wie feines Austenitgefüge, höhere Zugfestigkeit und Streckgrenze sowie höhere Fließspannung bei der Druckbeanspruchung sind mit dem optimierten Heißpressen (Route III) gegenüber dem konventionellen und dem konduktiven Sintern erreicht worden. Das Verfahren zeichnet sich durch niedrige Sinter Temperaturen, kurze Sinterzeiten und die im Gefüge ablaufenden Rekristallisationsprozesse aus. Die optimal ermittelten Heißpressparameter für MMCs mit bis zu 10%  $\text{ZrO}_2$  sind 1250°C bei einer Verweildauer von 30 min bis 1 h und Drücken von 30 MPa.
- Das onventionelle Sinterverfahren erzielt MMCs mit geringeren Festigkeitswerten als beim Heißpressen, wobei aber höhere Dehnungen auftreten. Die optimale Sinter Temperatur  $T_{rel}^{opt}$  liegt bei 0,95 bis 0,98 und die Verweildauer beträgt 2 h. Aufgrund der Änderung der chemischen Zusammensetzung des Stahls während des Sinterns unter Vakuum wird Inertgasatmosphäre empfohlen.

#### Widerstandsmessung und Ultraschallmessung

- Die angewendete Charakterisierungsmethode des konduktiven Sinterprozesses anhand einer Widerstandsmessung ermöglichte eine qualitative Verfolgung der Sinterkinetik.
- Anhand des Koeffizienten  $m$  ist es möglich gewesen, den Zusammenhang zwischen dem E-Modul und der relativen Dichte des Werkstoffes herzustellen. In Bereichen hoher Werkstoffdichten über 95% ist seine Anwendung begrenzt.



### Phasenzusammensetzung des $\text{ZrO}_2$

- Die EBSD-Phasenanalyse hat gezeigt, dass das monokline  $\text{ZrO}_2$  mit steigender Sinter Temperatur zunimmt.
- Die tetragonal-monokline Umwandlung wird durch die Anwendung von hoch Mn-haltigem Stahl wie z. B. 16-6-6 vermindert.
- Die Erhöhung der Verunreinigungen im Keramikpulver (Mg-PSZ fein) bewirkt eine größere Destabilisierung der metastabilen tetragonalen Phase während des Sinterns.
- Im Gegensatz dazu zeigt der Einfluss des in der Arbeit untersuchten Herstellungsverfahrens einen unwesentlichen Einfluss auf den monoklinen  $\text{ZrO}_2$ -Anteil.

### Entfestigungskinetik

- Es wurden die dynamische und die statische Entfestigung gesinterter MMCs quantitativ beschrieben.
- Die Einflüsse von Porosität sowie Umformbedingungen auf das Entfestigungsverhalten wurden charakterisiert und die dabei ablaufenden metallkundlichen Vorgänge sind erfasst worden.

Die durchgeführten Untersuchungen und die mit ihrer Hilfe erzielten Ergebnisse haben einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung der Herstellungsstrategie von TRIP-Matrix-Composite geleistet. Damit konnten die Ziele der Aufgabenstellung in wesentlichen Teilen erfüllt werden. So weisen die bei optimalen Sinterparametern heißgepressten bzw. konventionell gesinteren MMCs (auf Basis des Stahls 1.4301) gute mechanische Eigenschaften auf. Das Gefüge besteht dabei aus umwandlungsfähigen metastabilen Austenit und aus unerwünschtem hohem Anteil des stabilen monoklinen  $\text{ZrO}_2$ . Der hoch Mn-haltige Stahl als Composite-Matrix vermindert im Bereich der untersuchten Sinter Temperaturen die t-m-Umwandlung der Keramik.

Einen großen Nutzen bei der Auswahl der Sinter-/Umformparameter in Bezug auf mechanische Eigenschaften bzw. Entfestigungskinetik haben die erstellten Modelle ergeben.

Die Änderung des elektrischen Widerstands, wie sie während des Sinterns erfolgt, spiegelt die Sinterkinetik wider und liefert damit u. a. auch eine gute Möglichkeit, die Sinterverfahren miteinander vergleichen und anhand von physikalisch basierten Modellen die ablaufenden Prozesse beschreiben zu können. Diese Problematik gibt Anlass und Möglichkeiten für weitere Arbeiten.

Die röntgenographische Phasenanalyse von  $\text{ZrO}_2$  bei Erwärmung von MMCs bis in den Bereich der Sinter Temperaturen gestattet es, sein Verhalten beim Sintern aufzunehmen und die Sinterbedingungen entsprechend anzupassen. Die Untersuchungen zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Stahles auf die chemische Destabilisierung der Keramik geben dabei einen schlüssigen Zusammenhang, z. B. wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, hindert der Mn-Gehalt die Mg-Diffusion aus der Keramik heraus. Die aneinander angepassten Composite-Bestandteile werden zur Herstellung von MMCs mit umwandlungsfähigen Phasen beitragen.



## **11 Anhang**

## 11.1 Konventionelles Sintern

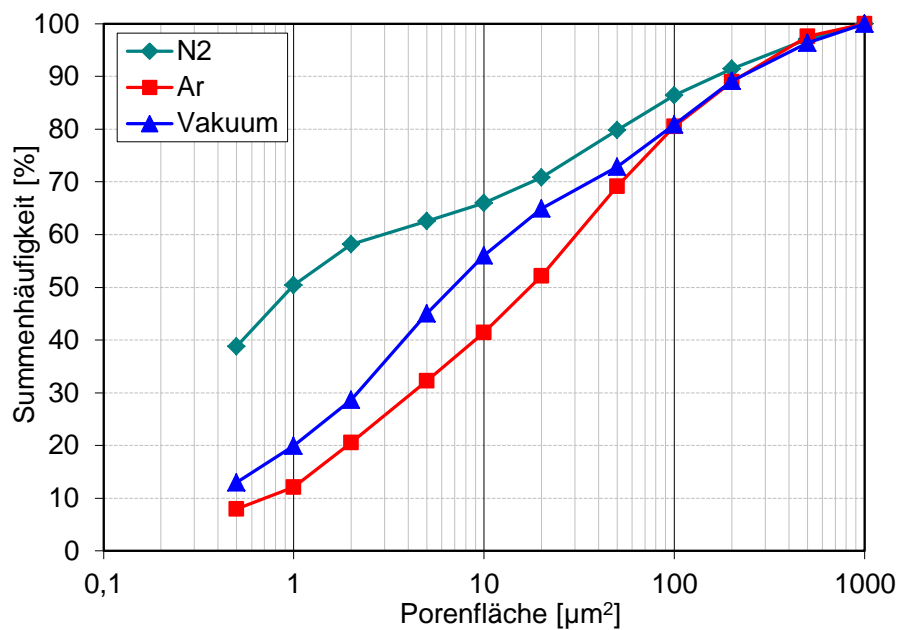


Bild 11.1: Summenhäufigkeit der Porenfläche von unter N<sub>2</sub>, Ar und Vakuum bei 1350°C während 2 h gesintertem Stahl 0312.

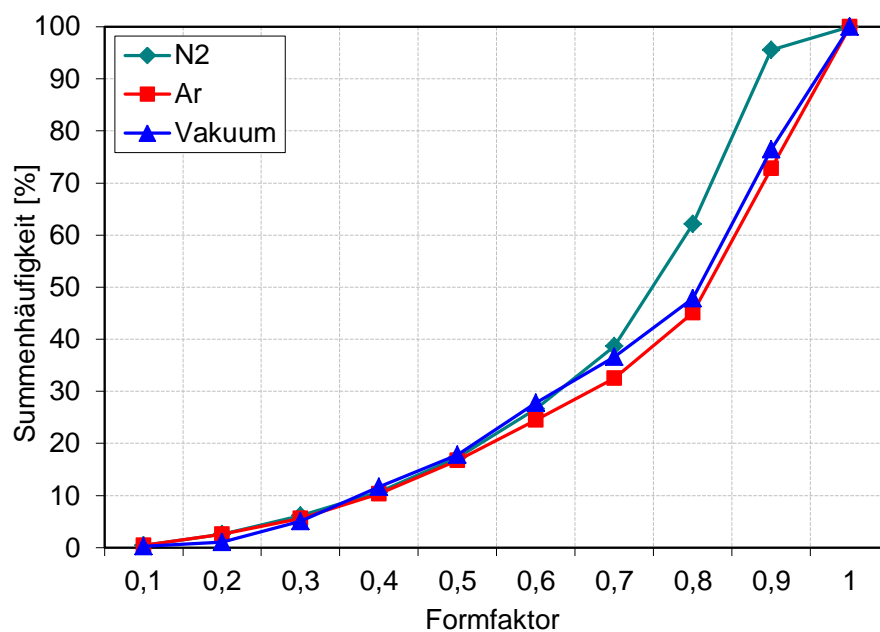
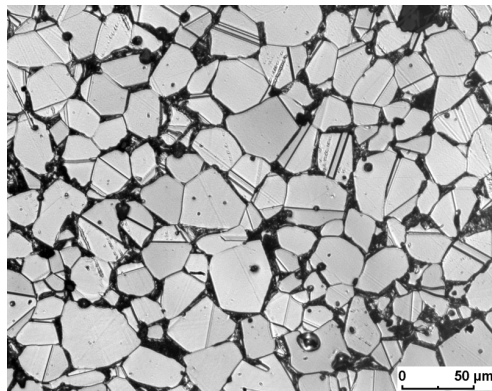
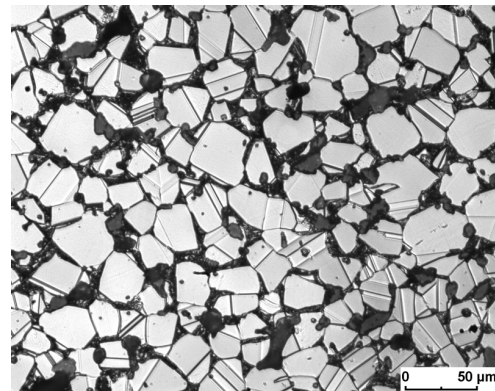


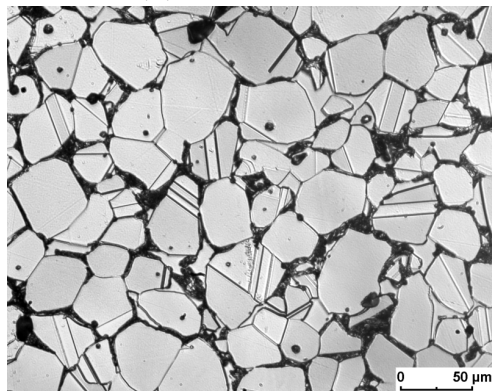
Bild 11.2: Summenhäufigkeit des Formfaktors der Poren von unter N<sub>2</sub>, Ar und Vakuum bei 1350°C während 2 h gesintertem Stahl 0312.



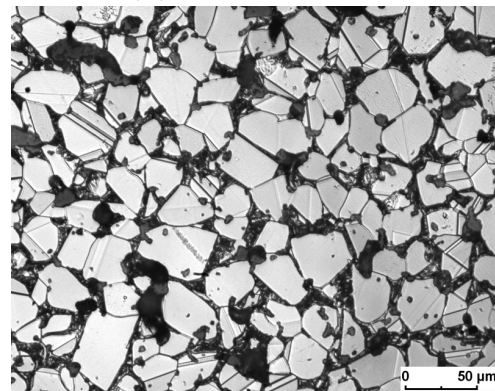
(a) Stahl; 1280°C



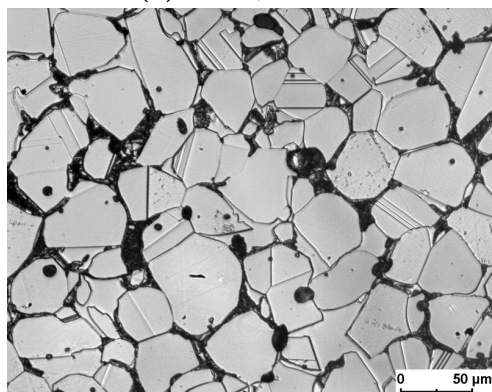
(b) MMC5; 1280°C



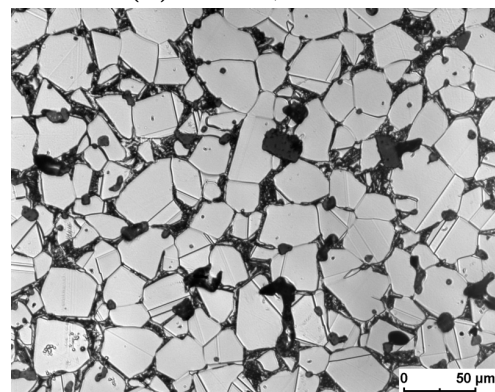
(c) Stahl; 1330°C



(d) MMC5; 1330°C

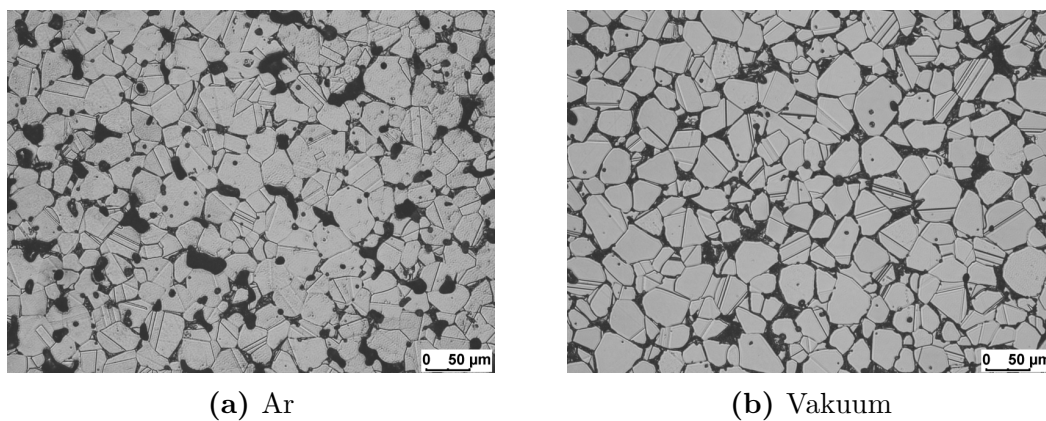


(e) Stahl; 1350°C

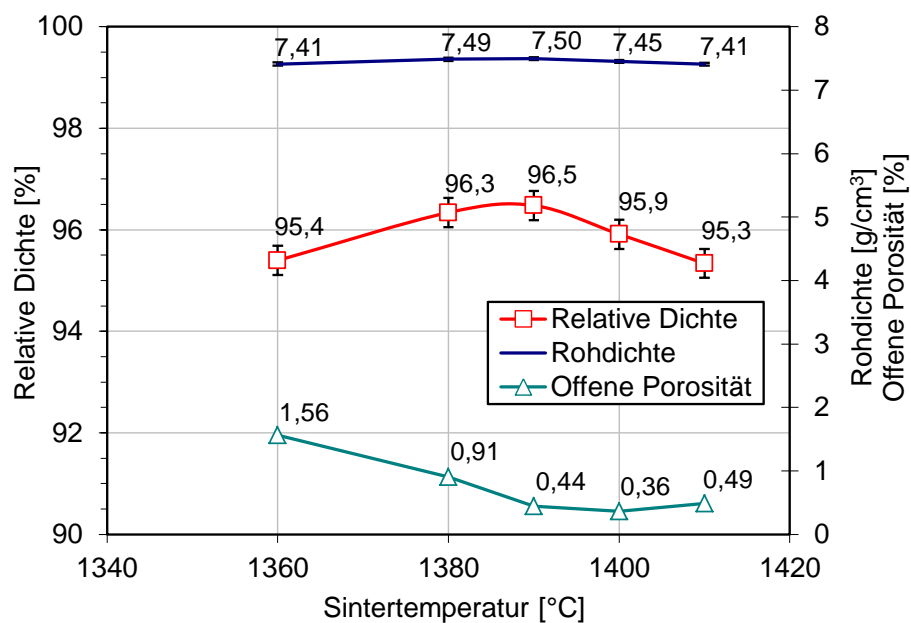


(f) MMC5; 1350°C

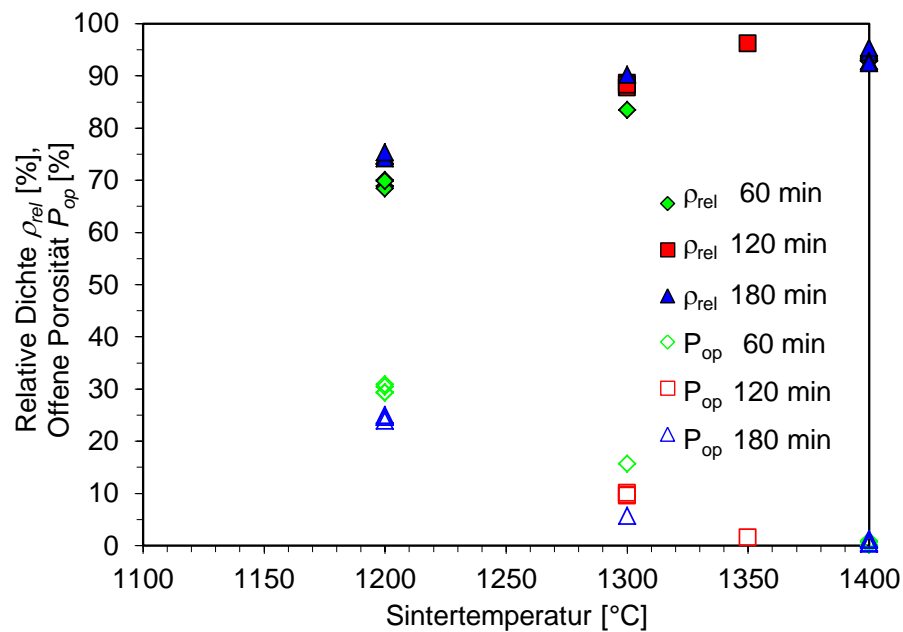
**Bild 11.3:** Gefügeentwicklung von Stahl 0312 und MMCs nach dem Sintern unter Vakuum während der Dauer von 2 h in Abhängigkeit von der Temperatur.



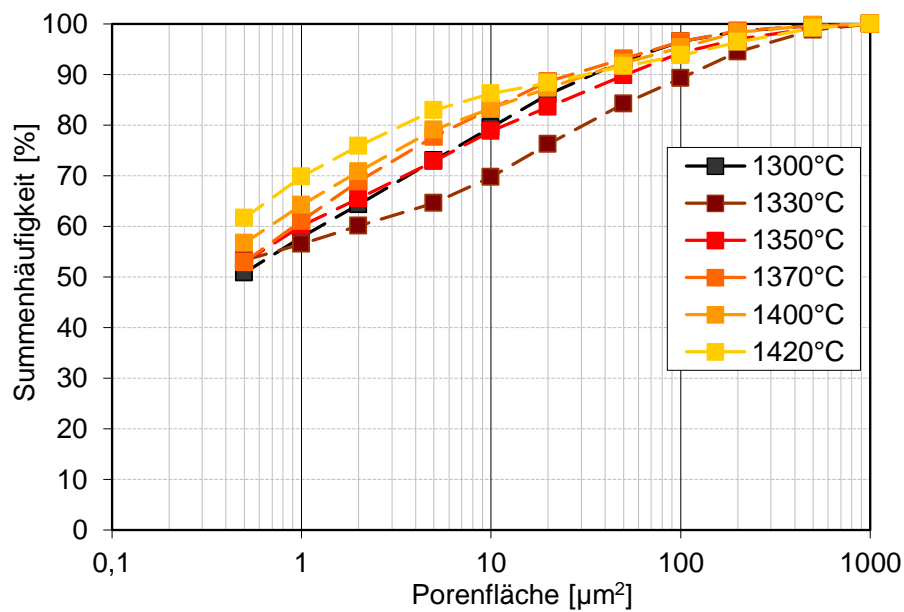
**Bild 11.4:** Gefügeaufnahmen des unter Ar und Vakuum bei 1350°C während 2 h gesinterten Stahls 0312.



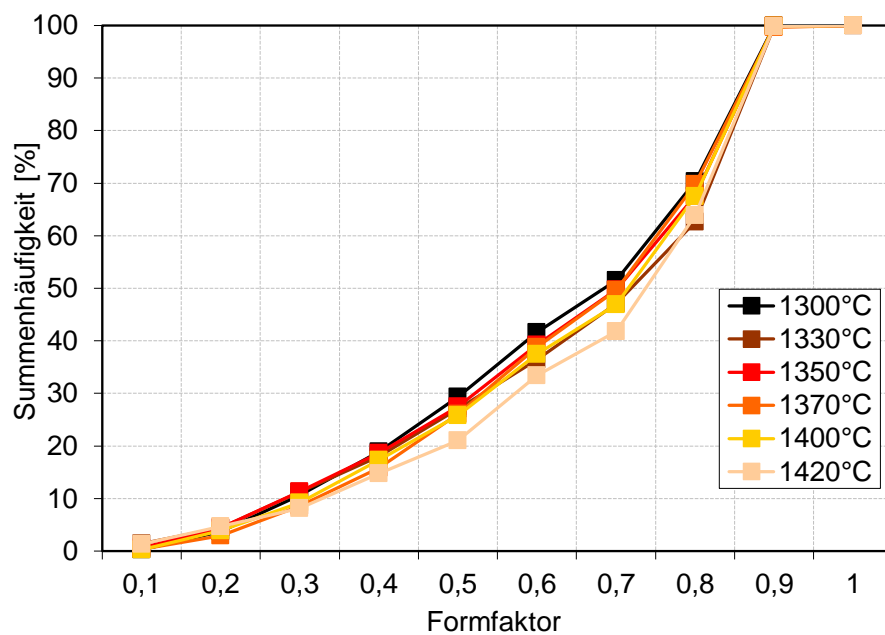
**Bild 11.5:** Verdichtung des während 2 h unter Argon gesinterten Stahls (Charge 0363) in Abhängigkeit von Sintertemperatur.



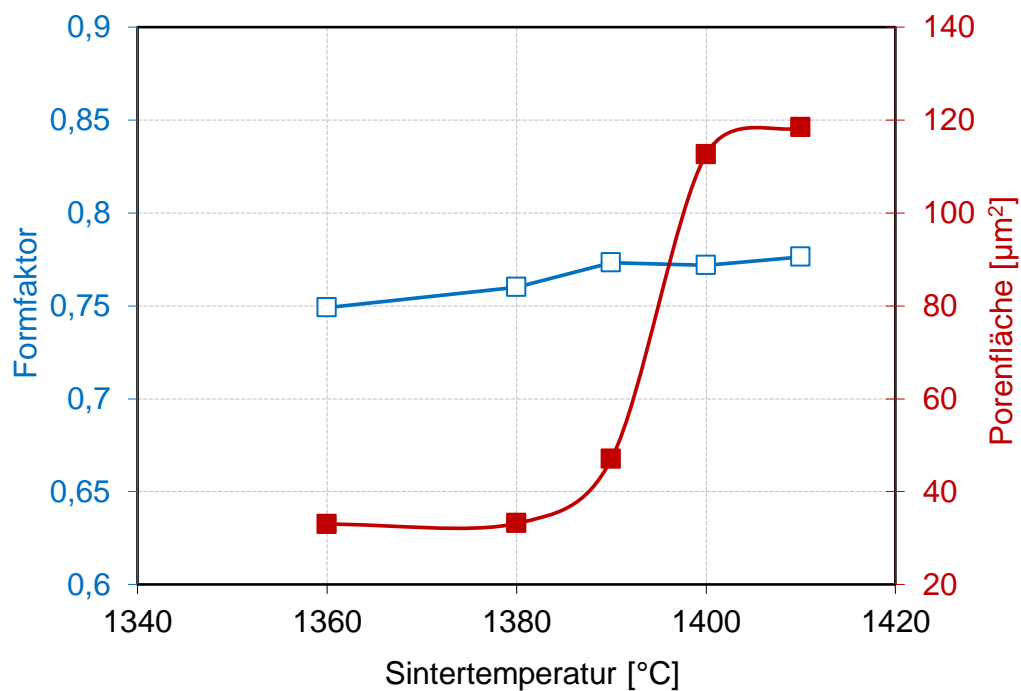
**Bild 11.6:** Verdichtung des unter Argon gesinterten Stahls (Charge 0312) in Abhängigkeit von Sintertemperatur und -zeit.



**Bild 11.7:** Summenhäufigkeit der Porenfläche des bei von 1300 bis 1420°C während 2 h unter Vakuum gesinterten Stahls 0353 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

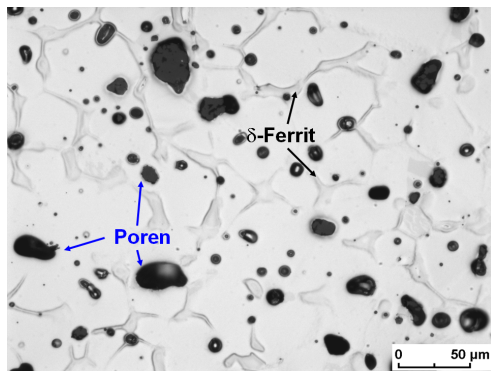


**Bild 11.8:** Summenhäufigkeit des Porenformfaktors des bei von 1300 bis 1420°C während 2 h unter Vakuum gesinterten Stahls 0353 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

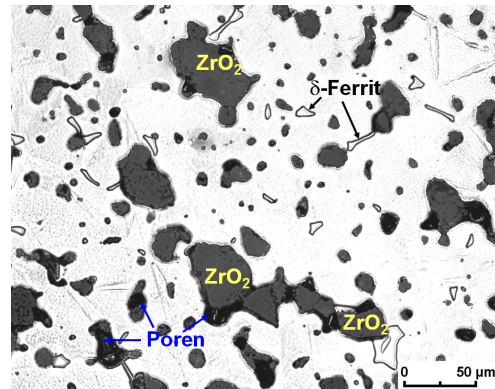


**Bild 11.9:** Mittlere Porenfläche und -formfaktor in Abhängigkeit von der Sintertemperatur in unter Vakuum während 2 h gesintertem Stahl 0363.

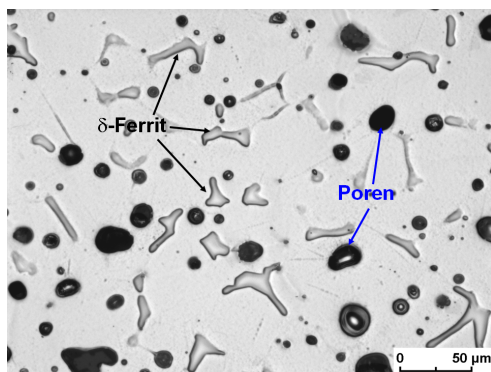




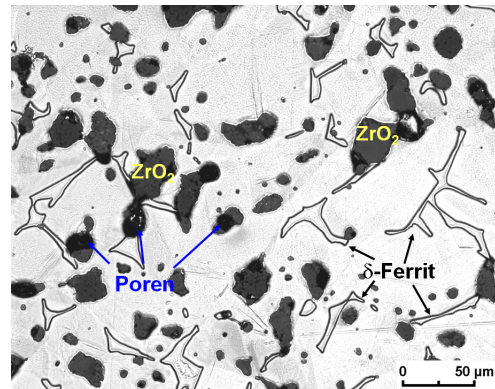
(a) Stahl; 1360°C



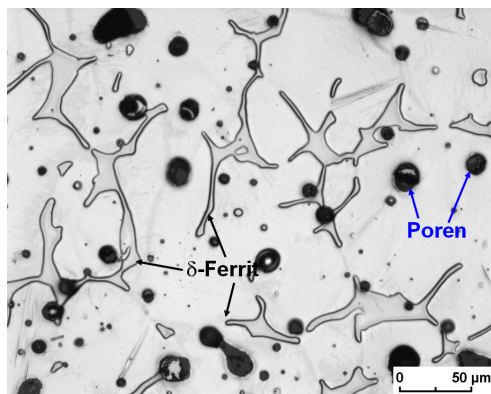
(b) MMC10; 1360°C



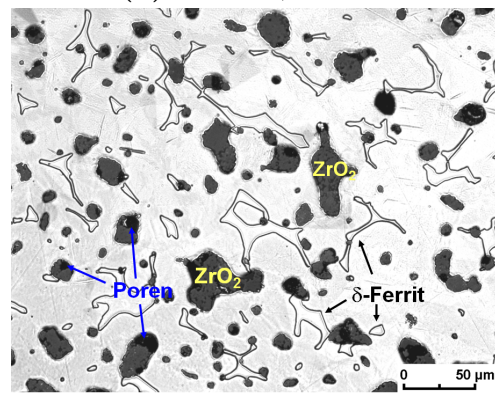
(c) Stahl; 1380°C



(d) MMC10; 1380°C



(e) Stahl; 1390°C

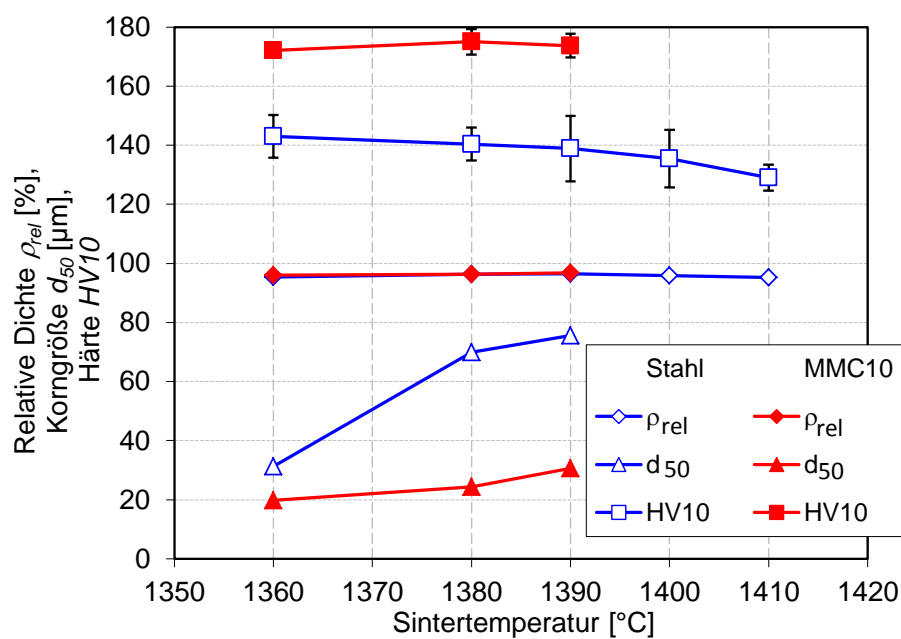


(f) MMC10; 1390°C

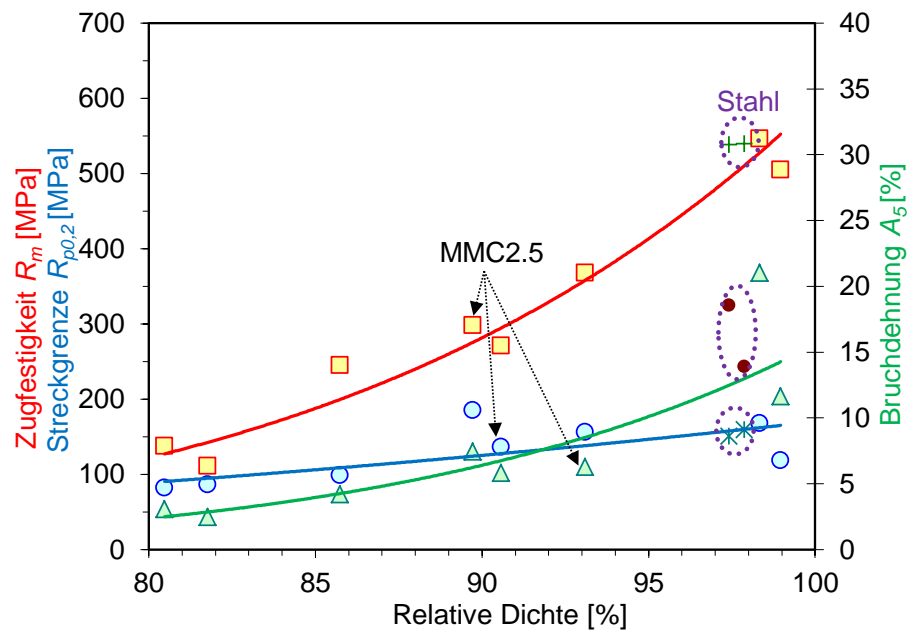
**Bild 11.10:** Gefügeentwicklung von Stahl 0363 und MMCs nach dem Sintern unter Vakuum während der Dauer von 2 h in Abhängigkeit von der Temperatur.

**Tab. 11.1:** Relative Dichte, mittlere Korngröße und Härte von Stahl und MMC5 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur beim Vakuumsintern bei Dauer von 2 h (Charge 0312 mit Mg-PSZ fein).

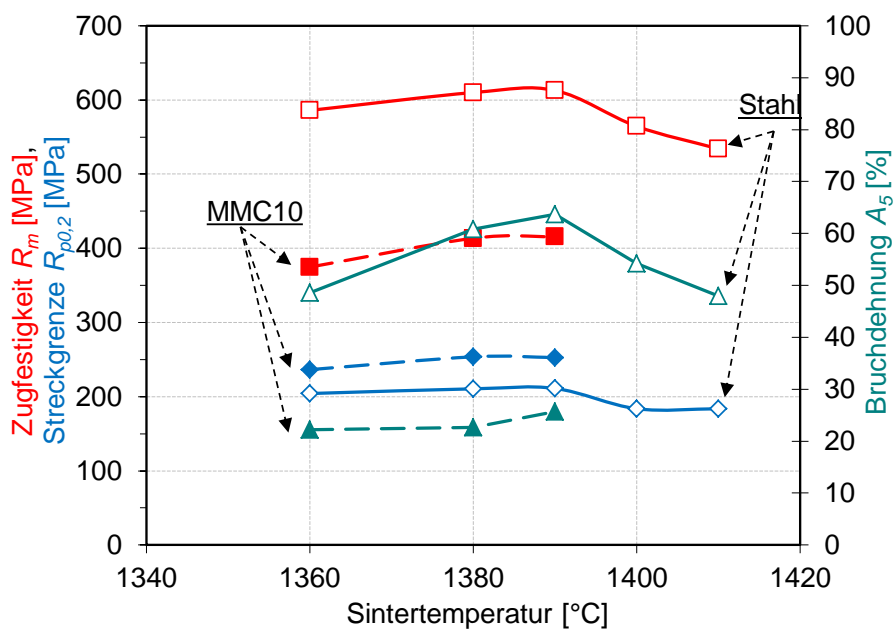
Temperatur [°C]	Stahl			MMC5		
	$\rho_{rel}$	$d_{50}$	HV10	$\rho_{rel}$	$d_{50}$	HV10
1280°C	96,7	20,8	156 ± 10	94,6	17,9	161 ± 6
1330°C	99,8	23,8	157 ± 5	96,1	18,5	167 ± 9
1350°C	99,3	26,8	171 ± 2	98,2	19,3	169 ± 7



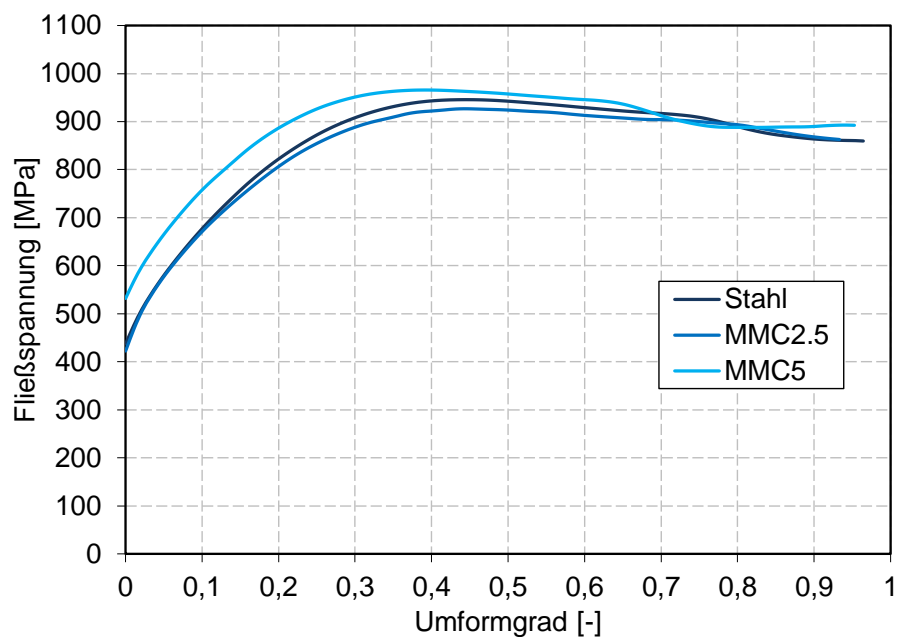
**Bild 11.11:** Relative Dichte, Korngröße und Härte der unter Argon während 2 h gesinterten Stahl und MMC10 (Charge 0363 mit Mg-PSZ grob) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur.



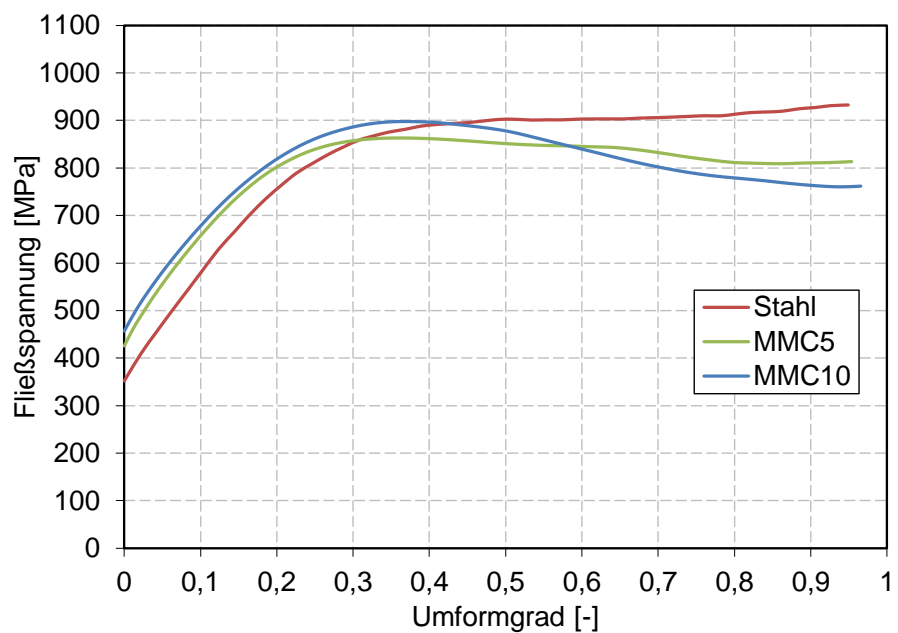
**Bild 11.12:** Zugfestigkeit, Streckgrenze und Bruchdehnung in Abhängigkeit von der relativen Dichte des unter Vakuum gesinterten Stahls 0312 und MMC2.5.



**Bild 11.13:** Zugfestigkeit, Streckgrenze und Bruchdehnung der unter Argon während 2 h gesinterten Stahl und MMC10 (Charge 0363).



**Bild 11.14:** Kaltfließkurven des bei 1350°C/2 h/Vakuum gesinterten Stahl- und Verbundwerkstoffes, gestaucht bei  $1 \text{ s}^{-1}$  (Stahlcharge 0312).

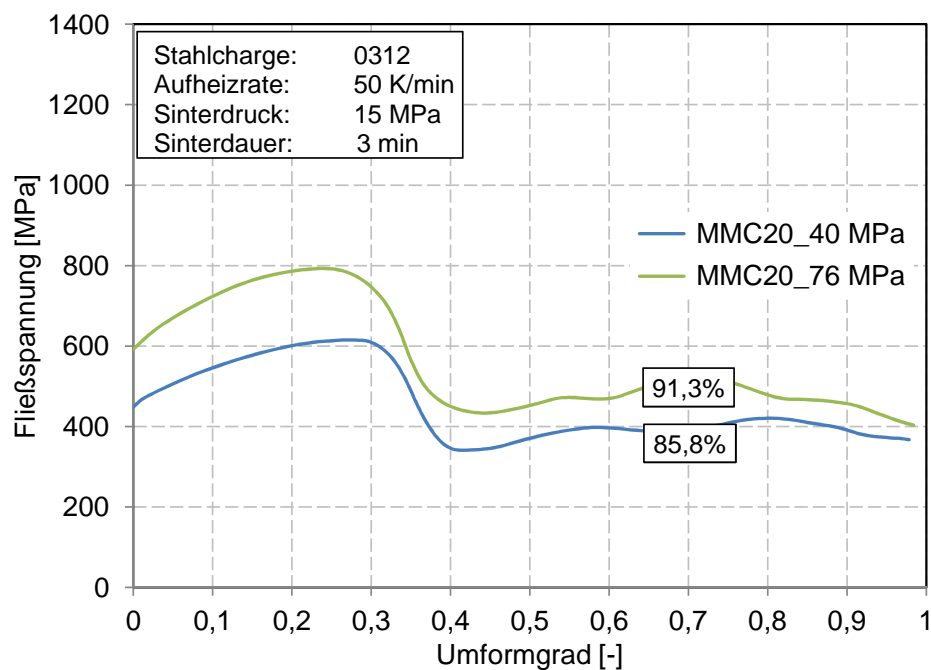


**Bild 11.15:** Kaltfließkurven von den bei  $T_{rel}^{opt}$  gesinterten Stahl, MMC5 und MMC10, gestaucht bei  $1 \text{ s}^{-1}$  (Stahlcharge 0363 mit Mg-PSZ grob).

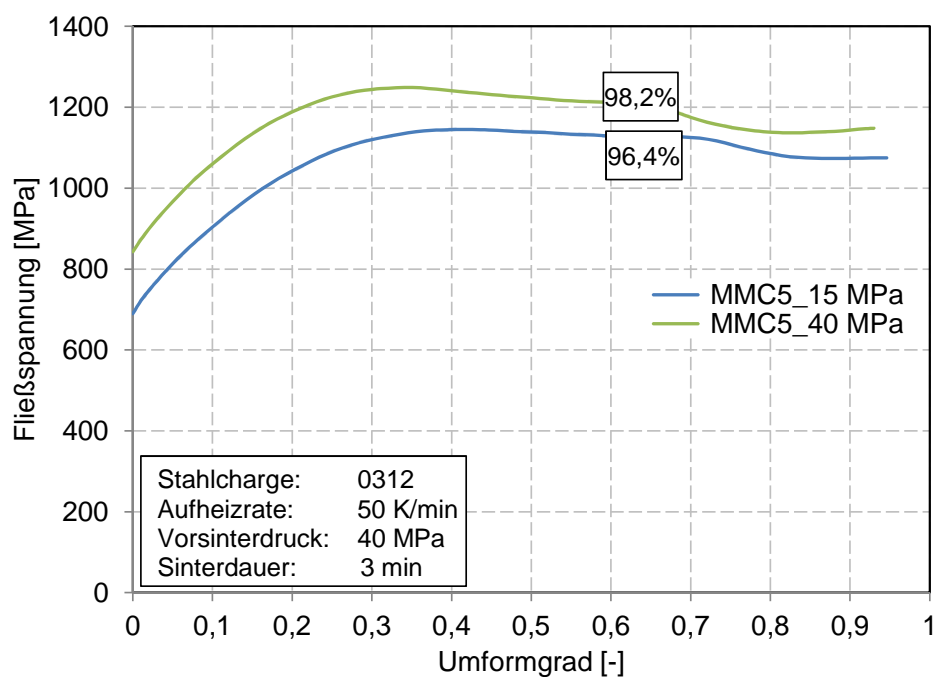
**Tab. 11.2:** Parameter bei der Dichtemodellierung nach dem konventionellen Sintern unter Vakuum der Charge 0353 mit Mg-PSZ fein.

Parameter	Bild 6.40	Bild 6.41	Bild 6.42	Bild 6.43	Bild 6.44	Bild 6.45
$r^2$	0,989	0,979	0,991	0,824	0,988	0,946
$s$	1,39	1,03	0,679	4,62	1,28	1,82
$q$	0,29169	0,18583	0,18847	0,25045	0,29061	0,32315
$k$	99754417	1576148	47309815	89,7	585,4	518,6
$\vartheta_B$	937,2	933,3	841,7	694,4	594,6	1017
$Q$	87407	62836	118059	74003	66029	26277
$z_1$	-	-	-	0,038136	0,008588	0,006052
$z_2$	-	-	-	-0,00125	-0,0004103	-0,0003255
$\rho_{min}$	-	-	-	55,8	60,5	62,0
$\rho_{max}$	-	-	-	100	95,9	94,3

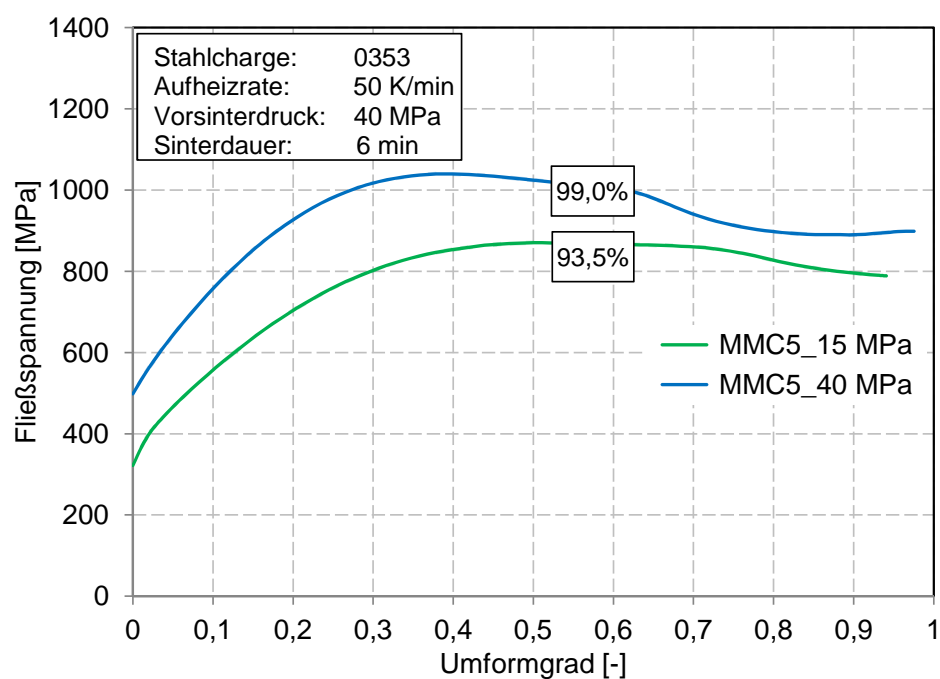
## 11.2 Konduktives Sintern



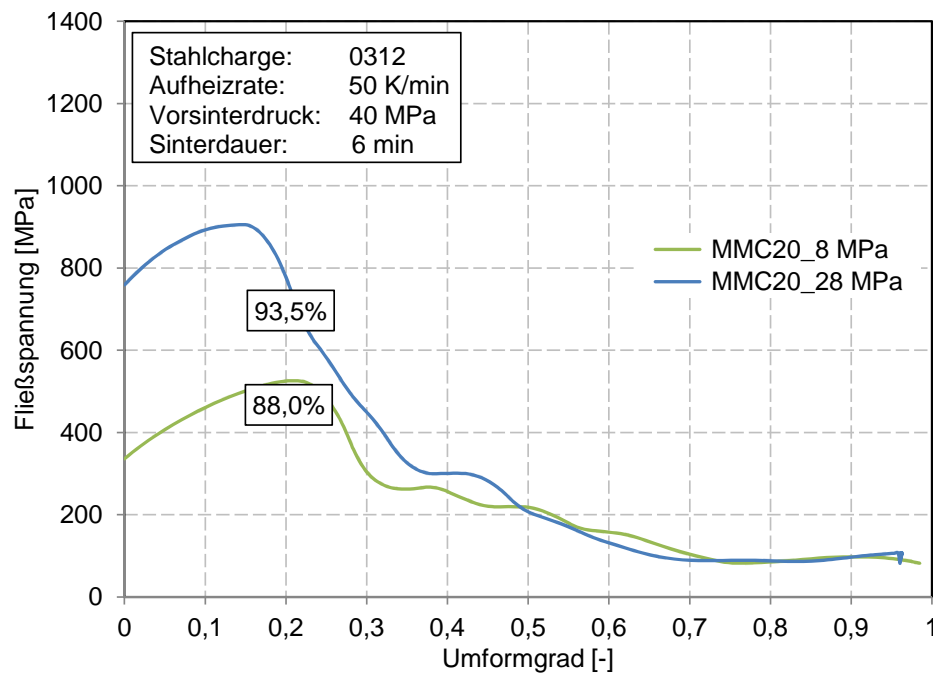
**Bild 11.16:** Kaltfließkurven und relative Dichte (in %) von MMC20 (Charge 0312) in Abhängigkeit vom Vorsinterdruck (40 MPa, 76 MPa).



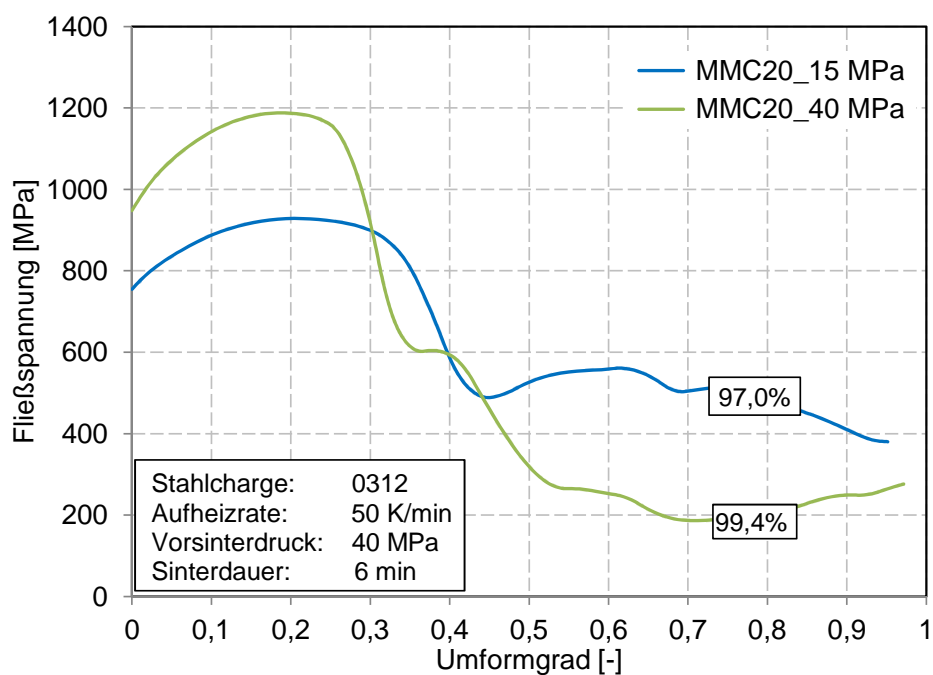
**Bild 11.17:** Kaltfließkurven und relative Dichte (in %) von MMC5 (Charge 0312) in Abhängigkeit vom Sinterdruck (15 MPa, 40 MPa).



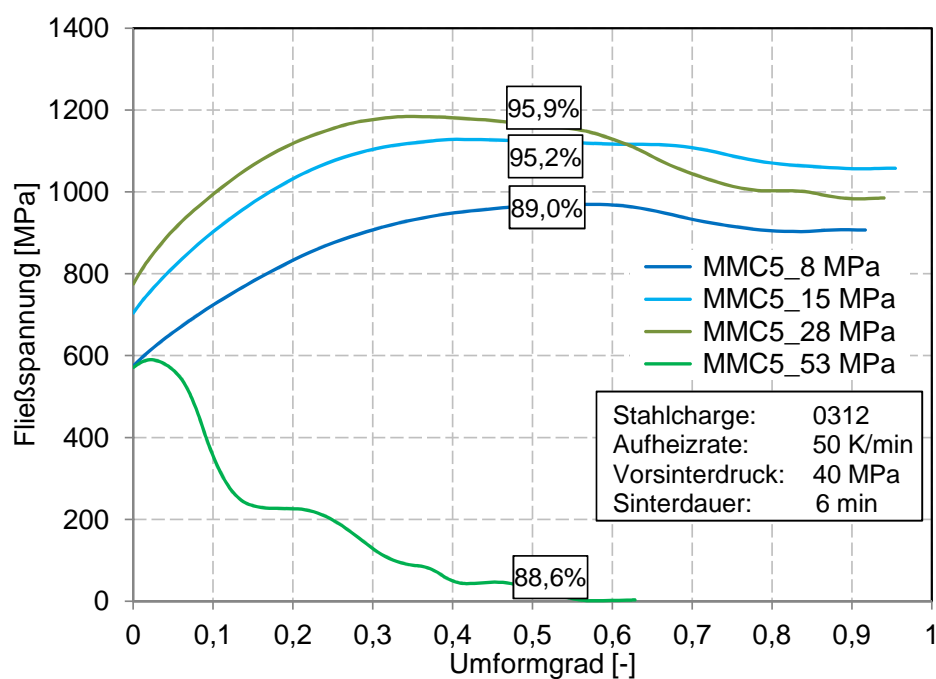
**Bild 11.18:** Kaltfließkurven und relative Dichte (in %) von MMC5 (Charge 0353) in Abhängigkeit vom Sinterdruck (15 MPa, 40 MPa).



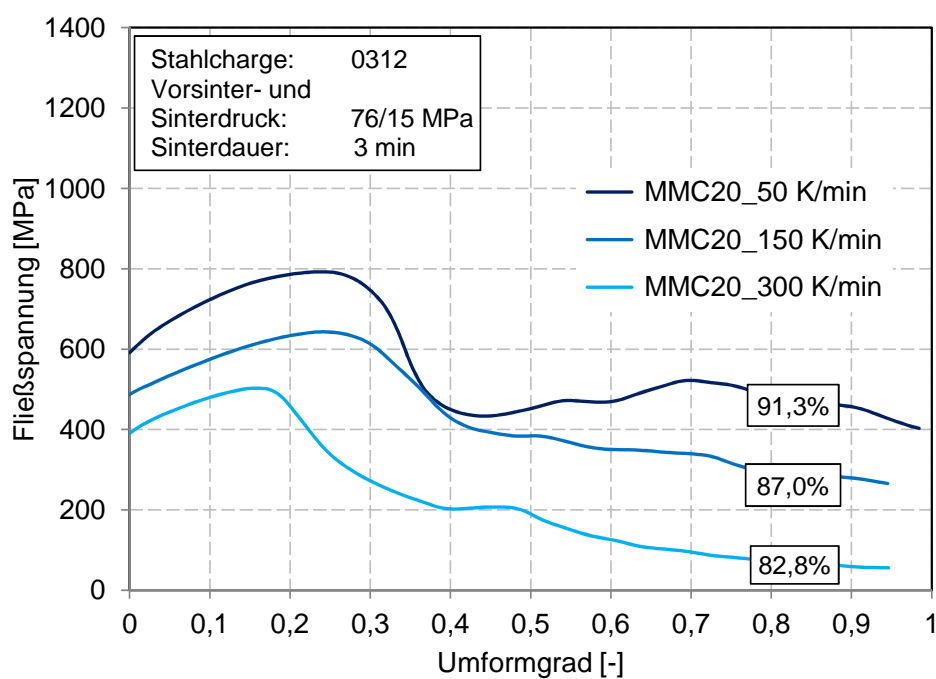
**Bild 11.19:** Kaltfließkurven und relative Dichte (in %) von MMC20 (Charge 0312) in Abhängigkeit vom Sinterdruck (8 MPa, 28 MPa).



**Bild 11.20:** Kaltfließkurven und relative Dichte (in %) von MMC20 (Charge 0312) in Abhängigkeit vom Sinterdruck (15 MPa, 40 MPa).

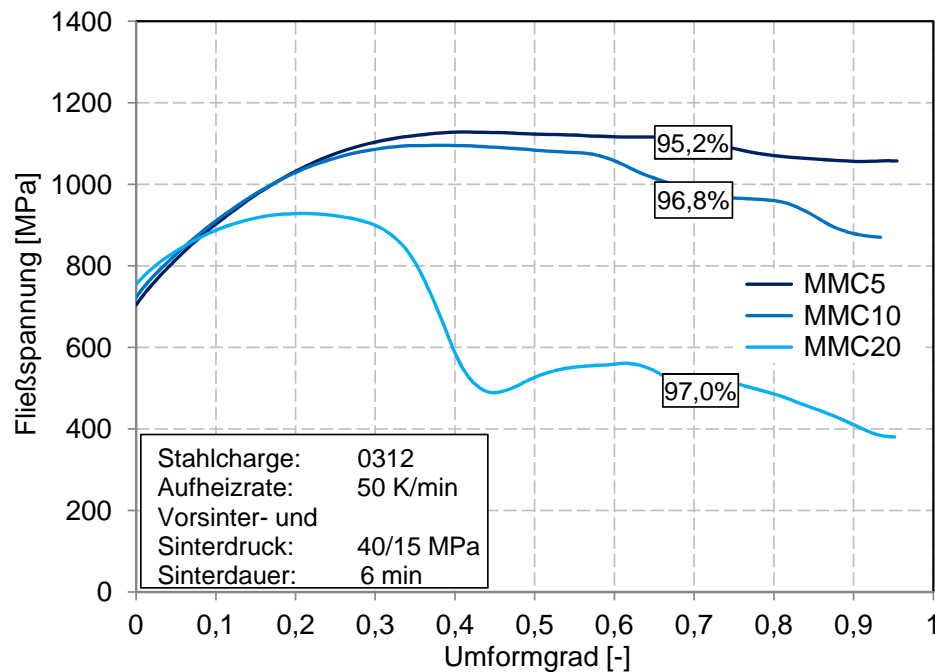


**Bild 11.21:** Kaltfließkurven und relative Dichte (in %) von MMC5 (Charge 0312) in Abhängigkeit vom Sinterdruck (8 MPa, 15 MPa, 28 MPa, 53 MPa).

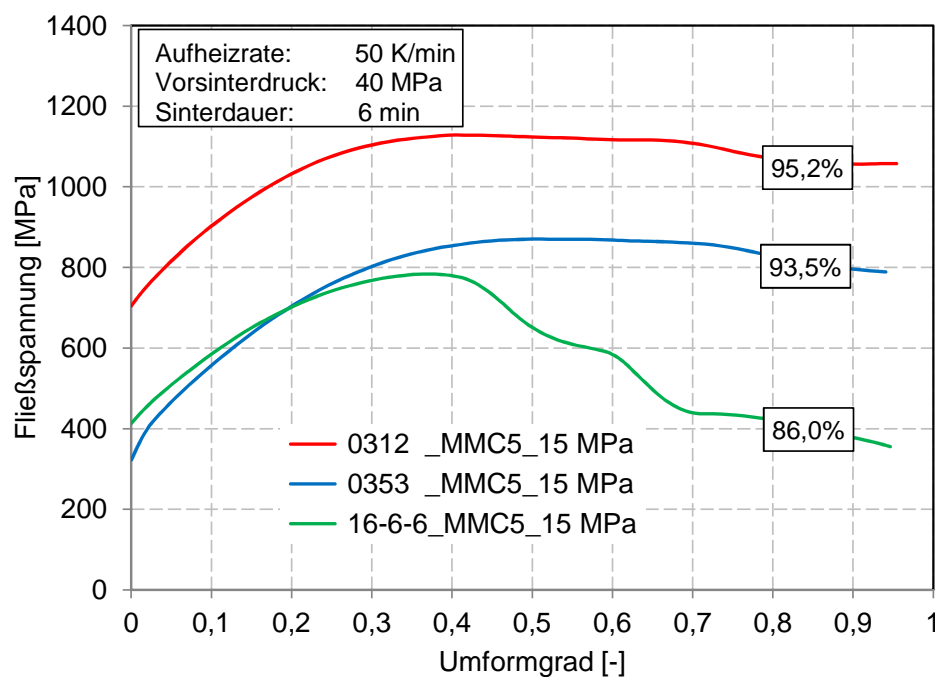


**Bild 11.22:** Kaltfließkurven und relative Dichte (in %) von MMC20 (Charge 0312) in Abhängigkeit von der Aufheizrate (50 K/min, 150 K/min, 300 K/min).

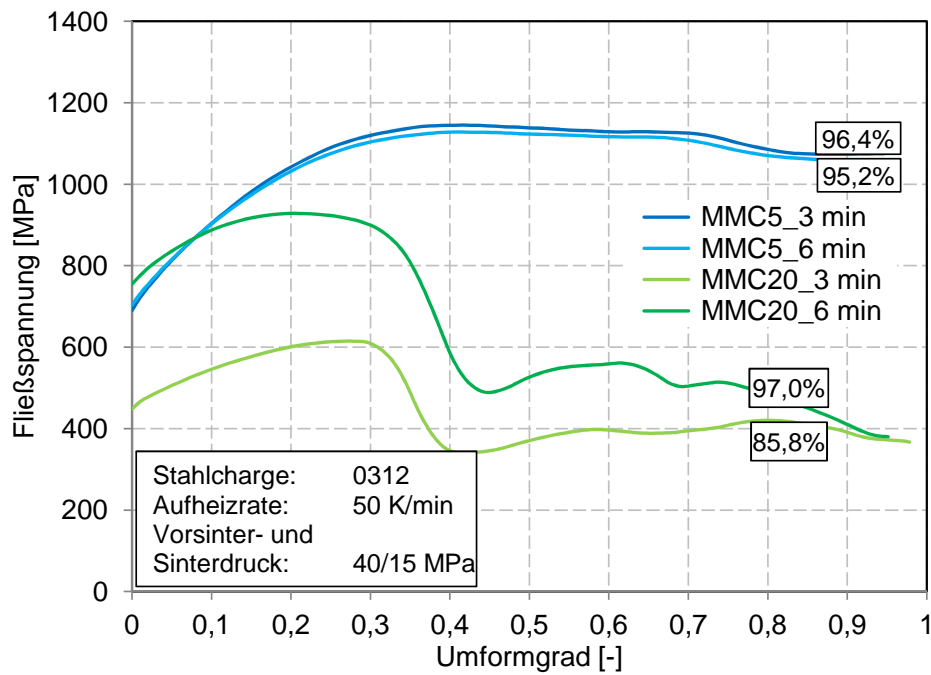




**Bild 11.23:** Kaltfließkurven und relative Dichte (in %) von Composite-Werkstoffen (Charge 0312) in Abhängigkeit vom  $ZrO_2$ -Gehalt (5%, 10%, 20%).



**Bild 11.24:** Kaltfließkurven und relative Dichte (in %) von MMC5 in Abhängigkeit von der Stahlmatrix (0312, 0353, 16-6-6).

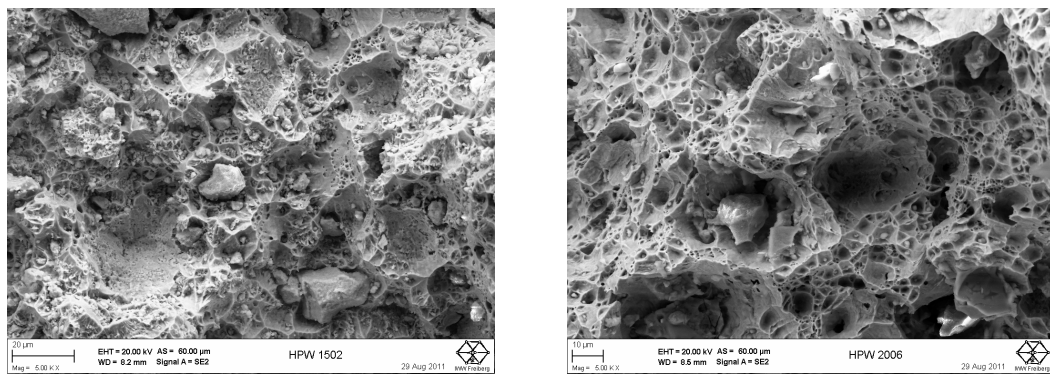


**Bild 11.25:** Kaltfließkurven und relative Dichte (in %) von MMC5 und MMC20 (Charge 0312) in Abhängigkeit von der Sinterdauer (3 min, 6 min).

## 11.3 Heißpressen

**Tab. 11.3:** Gegenüberstellung der Eigenschaften von MMC5, hergestellt über HP-Route II und III bei Heißpressparameter von 1250°C/1 h/30 MPa.

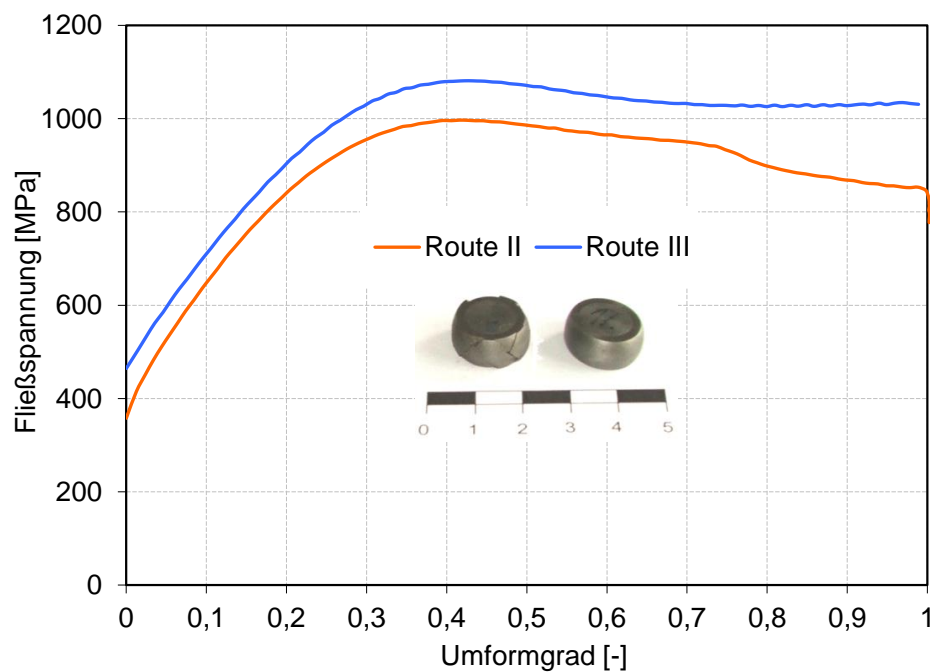
HP-Route	Eigenschaften					
	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	HV10 [-]	KV [J]	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A_5$ [%]
II	11,5	177 $\pm$ 2	10	294	509	20
III	14,3	188 $\pm$ 2	37	324	692	59



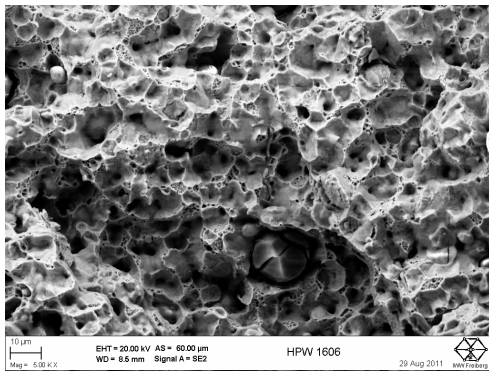
(a) Route II

(b) Route III

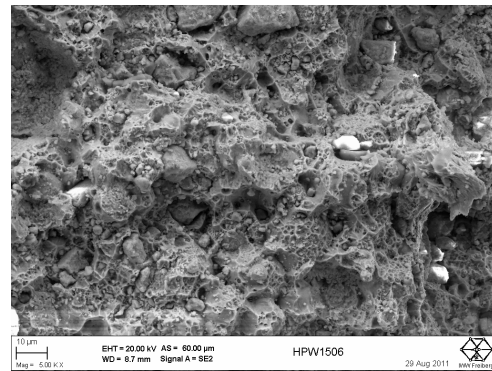
**Bild 11.26:** Bruchflächen nach dem Kerbschlagbiegeversuch von MMC5, hergestellt über HP-Route II und III bei Heißpressparameter von 1250°C/1 h/30 MPa.



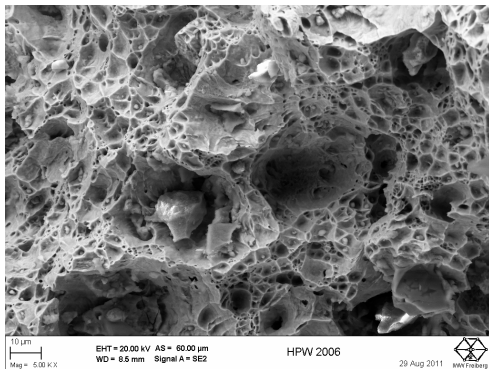
**Bild 11.27:** Fließkurven von MMC5, hergestellt über Route II und Route III und abschließend bei 1250°C/1 h/30 MPa heißgepresst.



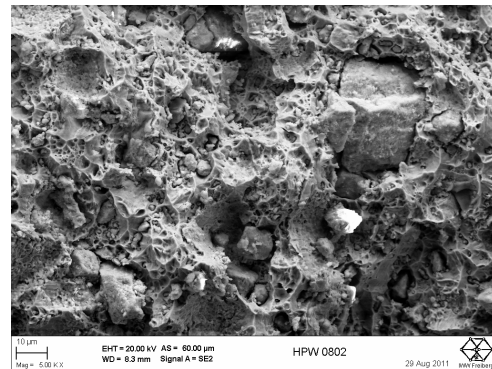
(a) MMC5; 1100°C



(b) MMC10; 1100°C

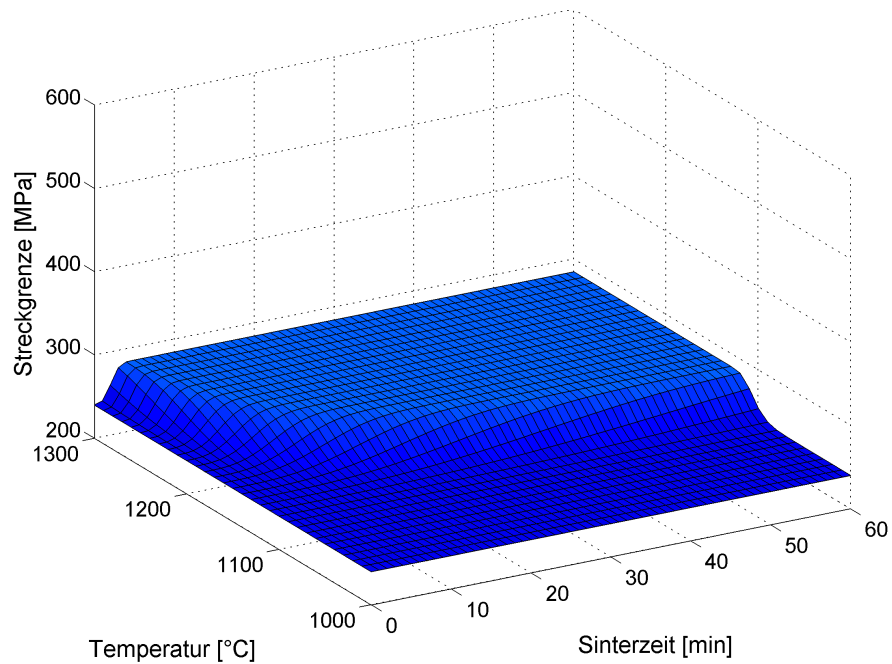


(c) MMC5; 1250°C

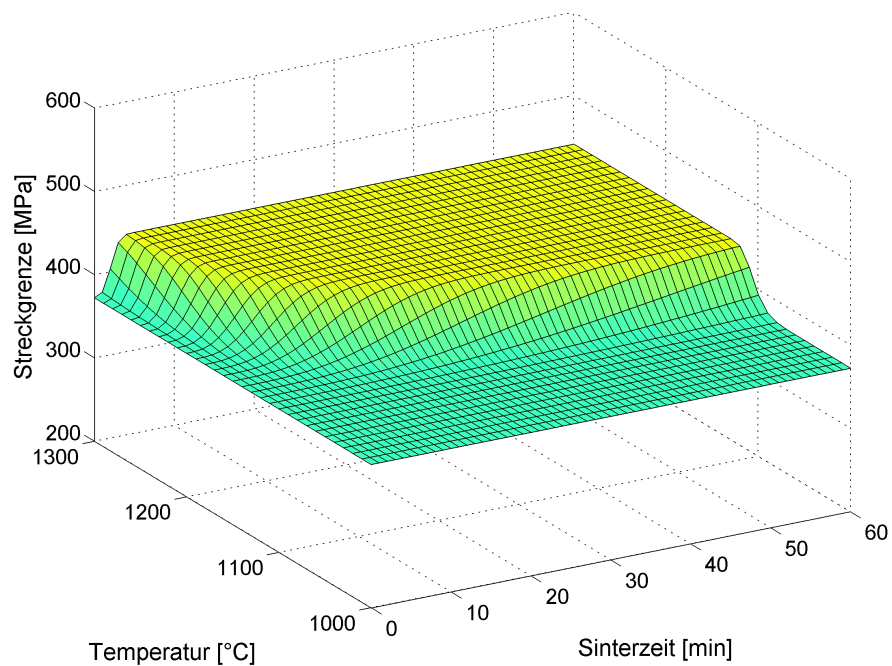


(d) MMC10; 1250°C

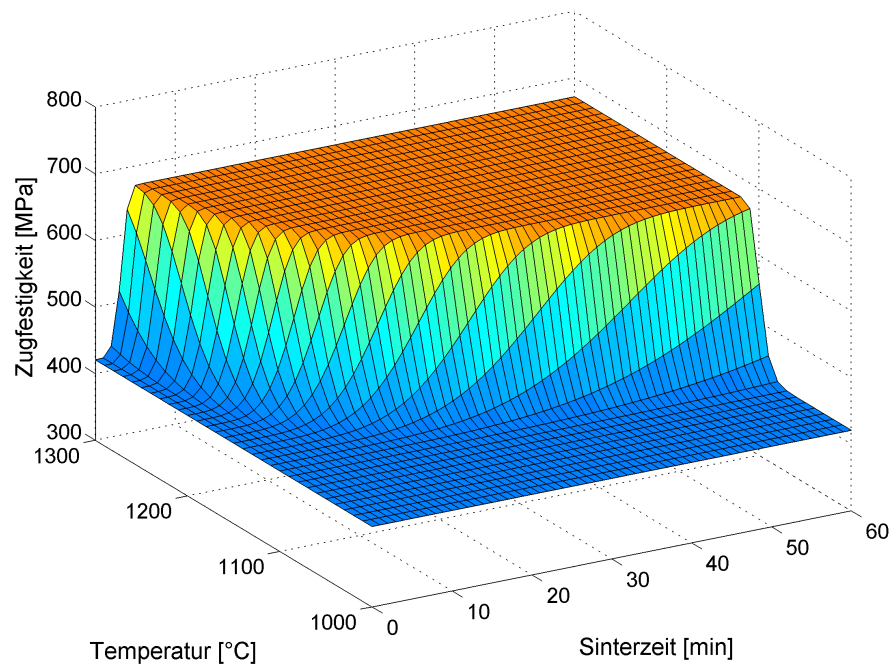
**Bild 11.28:** Bruchflächen der über Heißpressroute III hergestellten MMC5 und MMC10, abhängig von der Heißpresstemperatur.



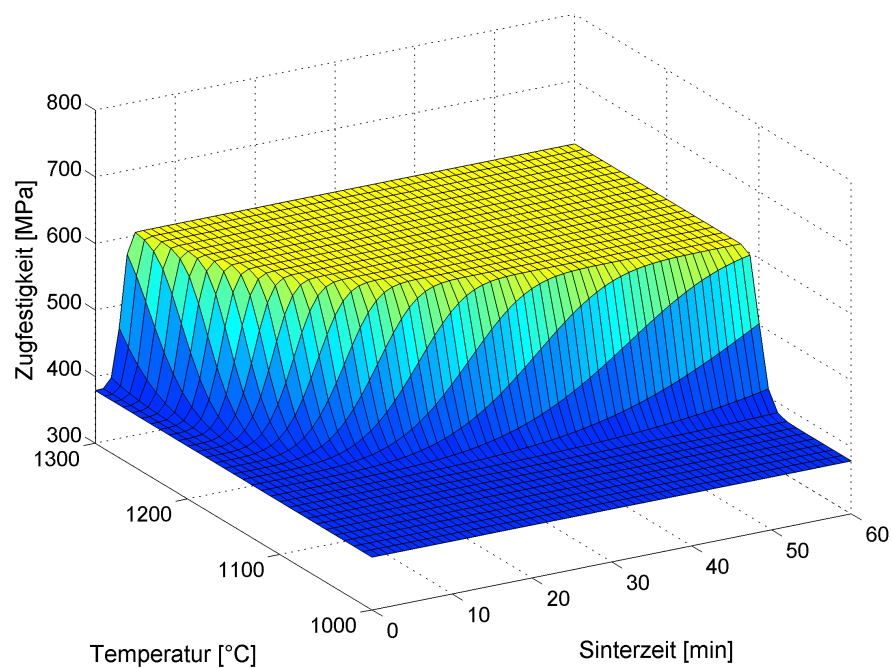
**Bild 11.29:** Modellfläche für Streckgrenze des bei 30 MPa heißgepressten Stahls (Charge 0387) in Abhängigkeit von Sintertemperatur und -zeit.



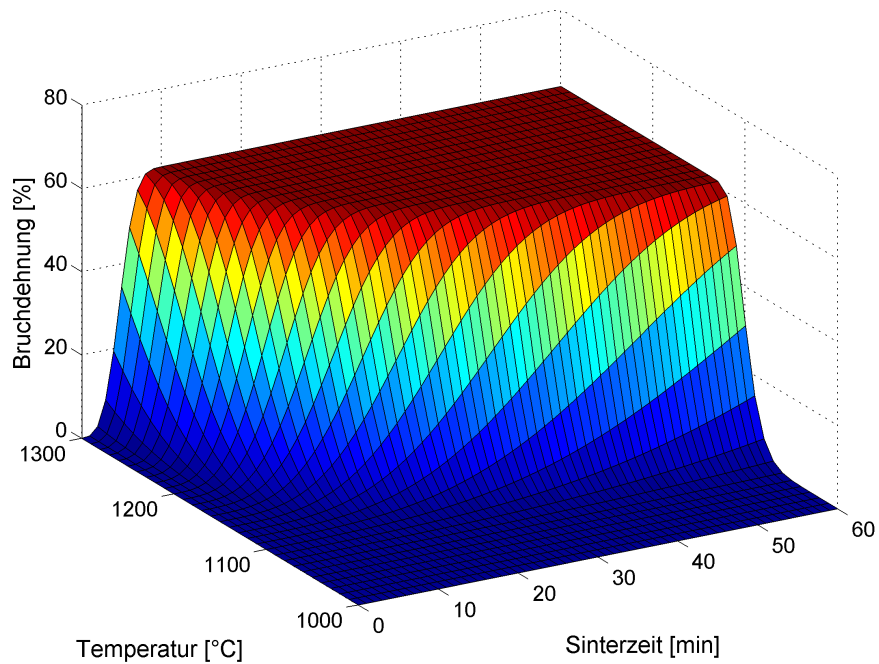
**Bild 11.30:** Modellfläche für Streckgrenze des bei 30 MPa heißgepressten MMC10 (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob) in Abhängigkeit von Sintertemperatur und -zeit.



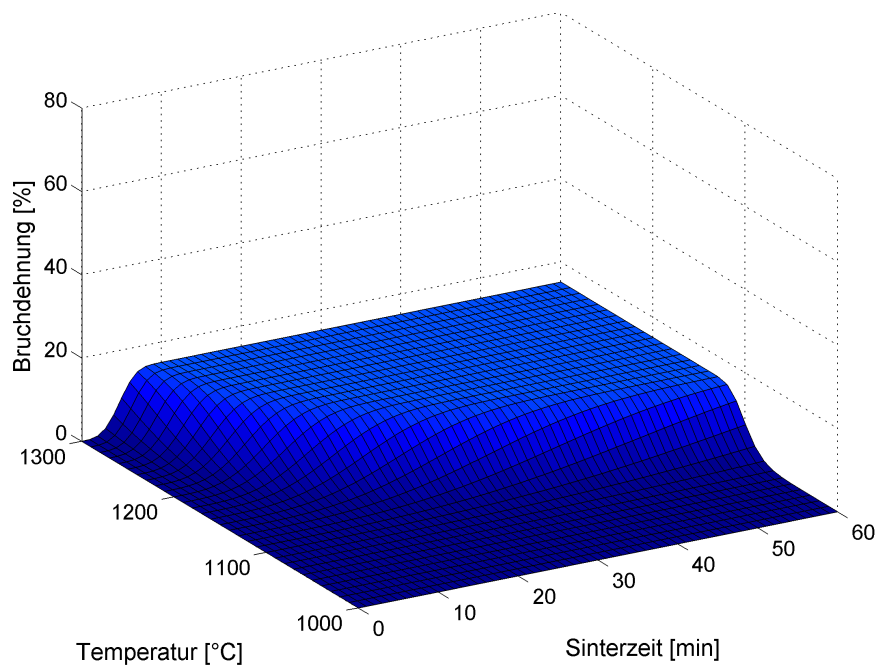
**Bild 11.31:** Modellfläche für Zugfestigkeit des bei 30 MPa heißgepressten Stahls (Charge 0387) in Abhängigkeit von Sintertemperatur und -zeit.



**Bild 11.32:** Modellfläche für Zugfestigkeit des bei 30 MPa heißgepressten MMC10 (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob) in Abhängigkeit von Sintertemperatur und -zeit.



**Bild 11.33:** Modellfläche für Bruchdehnung des bei 30 MPa heißgepressten Stahls (Charge 0387) in Abhängigkeit von Sintertemperatur und -zeit.



**Bild 11.34:** Modellfläche für Bruchdehnung des bei 30 MPa heißgepressten MMC10 (Charge 0387 mit Mg-PSZ grob) in Abhängigkeit von Sintertemperatur und -zeit.





# Literatur

- [1] J. Abenojar u. a. „Atmosphere influence in sintering process of stainless steels matrix composites reinforced with hard particles“. In: *Composites science and technology* 63 (2003), S. 69–79.
- [2] L. O. Adrjuchik, O. N. Balakshina und E. N. Severjanina. „Struktura i svojstva poroshkovogo hroma, spechennogo metodom jelektrkontaktnogo nagreva“. In: *Poroshkovaja metallurgija* 1 (1991), S. 17–21.
- [3] R. J. Arsenault, L. Wang und C.R. Feng. „Strengthening of composites due to microstructural changes in the matrix“. In: *Acta metallurgica et materialia* 39 (1991), S. 47–57.
- [4] *Austenitic stainless steels with enhanced mechanical strength*, World PM. 2010.
- [5] E. C. Bain. „The nature of martensite“. In: *Transactions of the american institute of mining and metallurgical engineers* 70 (1924), S. 25–46.
- [6] A. A. Bajdenko u. a. „Vlijanie udel’nyh jenergozatrata pri jelektrorazrjadnom spekanii na strukturu i svojstva kompozicii med’-olovo abraziv“. In: *Poroshkovaja metallurgija* 8 (1986), S. 67–70.
- [7] W. Beier. *Elektronenstrahl-Mikroanalyse in Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1980.
- [8] T. Bell. *Stainless steel 2000*. Manley Pub., London, 2001.
- [9] H. Berek u. a. „Determination of the phase distribution in sintered TRIP-matrix/Mg-PSZ Composites using EBSD“. In: *Steel research international* 82 (2011), S. 1094–1100.
- [10] J. Besson und A. G. Evans. „The effect of reinforcements on the densification of a metal powder“. In: *Acta metallurgica et materialia* 40 (1992), S. 2247–2255.
- [11] C. Biegus. „Anwendung von Werkstoffmodellen auf das Entfestigungsverhalten und die Ferritkorngroße mikrolegierter Baustähle“. Diss. Shaker Verlag, 1996.
- [12] Ju. I. Bojko, Ja. E. Geguzin und Ju. I. Klinchuk. „Jeksperimental’noe obnaruzhenie uvelichenija dislokacij jelektronnym vetrom v metallah“. In: *Pis’ma v ZhTF* 30 (1979), S. 168–172.
- [13] D. Bouvard. „Densification behaviour of mixtures of hard and soft powders under pressure“. In: *Powder technology* 111 (2000), S. 231–239.
- [14] A. G. Bratuhin u. a. *Vysokoprochnye koroziionno-stojkie stali sovremennoj aviacii*. Moscow: MAI, 2006.
- [15] F. Bubeck. „Charakterisierung und Modellierung der Gefügeentwicklung bei der Warmumformung von Kupferwerkstoffen“. Diss. TU Bergakademie Freiberg, 2007.

- [16] S. P. Bujakova u. a. „Mechanicheskoe povedenie poristogo dioksida cirkonija pri aktivnoj deformacii szhatiem“. In: *Pis'ma v ZhTF* 25 (1999), S. 44–48.
- [17] G. JI. Burenkov, A. I. Rajchenko und A. M. Suraeva. „Dinamika mezhchastichnyh vzaimodejstvij sfericheskikh metallicheskih poroshkov pri jelektrospekanii“. In: *Poroshkovaja metallurgija* 9 (1987), S. 25–29.
- [18] M. R. Cartmill u. a. „An analysis of the transition between Strain dependet and independent Softening in Austenite“. In: *ISIJ International* 45 (2005), S. 1903–1908.
- [19] S. K. Chaudhury und S. C. Panigrahi. „Influence of TiO<sub>2</sub> Particles on Recrystallization Kinetics of Al-2Mg-TiO<sub>2</sub> Composites“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 182 (2007), S. 540–548.
- [20] N. Chawla und K. K. Chawla. *Metal Matrix Composite*. Springer Science Verlag mit Business Media, 2006.
- [21] S.-H. Cho und Y.-C. Yoo. „Static Recrystallization Kinetics of 304 Stainless Steels“. In: *Journal of Materials Science* 36 (2001), S. 4273–4278.
- [22] N. Claussen. „Umwandlungsverstärkte keramische Werkstoffe“. In: *Zeitschrift für Werkstofftechnik* 13 (1982), S. 138–147.
- [23] S. Clyens, S. T. S. Alhassani und W. Jonson. „Compaction of powder-metallurgy Bars using high-voltage electrical Discharges“. In: *International Journal of mechanical Sciences* 18 (1976), S. 37–44.
- [24] H. Czichos. *Hütte, das Ingenieurwissen*. Springer Verlag, 2004.
- [25] A. Dehghan-Manshadi, M. R. Barnett und P. D. Hodgson. „Hot Deformation and Recrystallization of austenitic stainless Steel“. In: *Metallurgical and Materials Transactions* 39 (2008), S. 1359–1370.
- [26] M. Dewidar. „Influence of processing parameters and sintering atmosphere on the mechanical properties and microstructure of porous 316L stainless steel for possible hard-tissue applications“. In: *International Journal of mechanical & mechatronics engineering* 12 (2012), S. 10–24.
- [27] R. E. Dutton, S. Shamasundar und S. L. Semiatin. „Modeling the hot consolidation of ceramic and metal powders“. In: *Metallurgical and materials transactions A* 26 (1995), S. 2041–2051.
- [28] Y. Y. Earmme, W. C. Johnson und J.K. Lee. „Plastic relaxation of the transformation strain energy of a misfitting spherical precipitate: linear and power-law strain hardening“. In: *Metallurgical and materials transactions A* 12 (1981), S. 1521–1530.
- [29] H. P. Eisen. *Einflüsse der Morphologie und der Atmosphäre auf das Sinterverhalten von Eisenpulvern*. RWTH-Aachen, 1991.
- [30] I. Elstner u. a. „Einsatz von Zirkonoxid- Werkstoffen im Stahlwerksbereich der Eisen- und Stahlindustrie“. In: *Stahl und Eisen* 100 (1980), S. 1457–1462.
- [31] H.-G. Endres. *Einfluss des Sinterverhaltens und der Gefügeausbildung auf das Ausdehnungs- und Thermoschockverhalten von ZrO<sub>2</sub>-Werkstoffen*. RWTH-Aachen, 1985.
- [32] K. J. Euler, R. Fromm und B. Sperlich. „Electric-conductivity of compressed nickel powder“. In: *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* 28 (1980), S. 127–134.

- [33] H. E. Exner und H. P. Hougardy. *Einführung in die Quantitative Gefügeanalyse*. Dt. Ges. für Metallkunde, Oberursel, 1986.
- [34] K. Feng u. a. „Rapid sintering of iron powders under action of electric field“. In: *Powder metallurgy* 48 (2005), S. 203–204.
- [35] M. Ferry und P. R. Munroe. „Microstructure and kinetics of recrystallisation of hot deformed Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate reinforced metal matrix composite“. In: *Materials science and technology* 11 (1995), S. 734–740.
- [36] F. D. Fischer, Q.-P. Sun und K. Tanaka. „Transformation-induced plasticity (TRIP)“. In: *Applied Mechanics Reviews* 49 (1996), S. 317–364.
- [37] J. Fridel. *Dislokacii*. Moscow: Mir, 1967.
- [38] C. Garcia, F. Martin und Y. Blanco. „Abnormal magnetic behaviour of powder metallurgy austenitic stainless steels sintered in nitrogen“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), S. 3171–3177.
- [39] J. E. Geguzin. *Physik des Sinterns*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973.
- [40] R. M. German. *Powder metallurgy of iron and steel*. Wiley Verlag, 1998.
- [41] V. Germel', Ju. V. Kornjushin und S. P. Oshkaderov. „Issledovanie diffuzionnogo zalechivaniya mikropor v uslovijah dzhouleva nagreva“. In: *Metallofizika* 2 (1980), S. 74–81.
- [42] T. Goodwin u. a. „Cementite-iron nanocomposite“. In: *Nanostructured Materials* 8 (1997), S. 559–566.
- [43] S. S. Gorelik. *Recrystallization in metals and alloys*. MIR Publishers, 1981.
- [44] S. Guk u. a. „Mathematisch-physikalisches Modell zum koduktiven Sintern mit Strom zuleitenden Elektrodenstempeln eines Stahl-Keramik-Composites“. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 41 (2010), S. 33–38.
- [45] T. Guo und M. L. Tsao. „Tribological behavior of self-lubricating aluminum/SiC/graphite hybrid composites synthesized by the semi-solid powder-densification method“. In: *Composites Science and Technology* 60 (2000), S. 65–74.
- [46] Y. Guo u. a. „Microstructure and performance of 2Y-PSZ/TRIP steel composites“. In: *Journal of materials science & technology* 19 (2003), S. 137–140.
- [47] Y. Guo u. a. „TEM observation of dynamic distortion in 2Y-PSZ/steel composites“. In: *Ceramic international* 30 (2004), S. 75–80.
- [48] H. Gutte und A. Weiß. „Kenngrößen mechanisch induzierter Martensitbildungen im austenitischen CrNi-Stahl vom Typ 1.4301“. In: *MEFORM, Werkstoffkennwerte für die Simulation von Umformprozessen, TU Bergakademie Freiberg*. 2011.
- [49] R. H. J. Hannink. „Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO-ZrO<sub>2</sub> alloys“. In: *Journal of Materials Science* 18 (1983), S. 457–470.
- [50] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly und B. C. Muddle. „Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics“. In: *Journal of the american ceramic society* 83 (2000), S. 461–487.
- [51] A. Hesse und H. W. Hennicke. „Temperaturwechselbeständige ZrO<sub>2</sub>-Werkstoffe (MgO-PSZ)“. In: *Ceramic forum international* 67 (1990), S. 63–70.

- [52] R. Hol'm. *Jelektricheskie kontakty*. Izdatel'stvo inostrannoj literatury, 1961.
- [53] S. Hong und P. Kao. „SiC-reinforced aluminium composite made by resistance sintering of mechanically alloyed powders“. In: *Materials science and engineering A* 119 (1989), S. 153–159.
- [54] L. Hua u. a. „Plastic deformation and yield criterion for compressible sintered powder materials“. In: *Journal of materials processing technology* 180 (2006), S. 174–178.
- [55] F. J. Humphreys und M. Hatherly. *Recrystallization and related annealing phenomena*. Elsevier Verlag, 2004.
- [56] F. J. Humphreys, W. S. Miller und M. R. Djazeb. „Microstructural development during thermomechanical processing of particulate metal-matrix composites“. In: *Materials science and technology* 6 (1990), S. 1157–1166.
- [57] K. S. Hwang und Y. W. Hsueh. „Post-sintering thermal treatment of nitrogen containing pressed and sintered and PIM stainless steels“. In: *Powder Metallurgy* 50 (2007), S. 165–171.
- [58] A. Jahn u. a. „Influence of Manganese and Nickel on the alpha-Martensite Transformation Temperatures of High Alloyed Cr-Mn-Ni Steels“. In: *Steel Research International* 82 (2011), S. 1108–1112.
- [59] A. Jahn u. a. „Mechanical properties of high alloyed cast and rolled CrMnNi TRIP steels with varying Ni contents“. In: *8th European Symposium on Martensitic Transformation, ESOMAT 2009*. 2009.
- [60] Y. G. Jung, C. Oh. Choi und U. Paik. „Residual stress and thermal properties of zirconia/metal (nickel and stainless steel 304) functionally graded materials fabricated by hot pressing“. In: *Journal of Materials Science* 32 (1997), S. 3841–3850.
- [61] Y. G. Jung, U. Paik und S. C. Choi. „Influence of the particle size and phase type of zirconia on the fabrication an residual stress of zirconia/stainless-steel 304 functionally gradient material“. In: *Journal of Materials Science* 34 (1999), S. 5407–5416.
- [62] Y.-G. Jung und U.-G. Paik. „Residual stress and thermal properties of zirconia/metal (nickel, stainless steel 304) functionally graded materials fabricated by hot pressing“. In: *Journal of Materials Science* 32 (1997), S. 3841–3850.
- [63] A. Kailer. „Walzen mit Keramik“. In: *Tagungsband zum Fachsymposium „Keramik für die Walztechnik“*. 2009.
- [64] V. M. Kapcevich u. a. „Zakonomernosti processa kontaktoobrazovanija pri jelek-troimpul'snom spekanii“. In: *Jelektrofizicheskie tehnologii v poroshkovej metallurgii*. 1989, pages.
- [65] T. Kawashima und M. Hishinuma. „Thermal properties of porous Ni/YSZ particulate composites at high temperatures“. In: *Materials Transactions JIM* 37 (1996), S. 1518–1524.
- [66] E. Klar und K. P. Samal. *Powder metallurgy stainless steels. Processing, microstructures, and Properties*. ASM International, 2007.

- [67] H. Kobayashi. „Fabrication of PSZ-SUS 304 functionally graded disk“. In: *Materials science forum* 308-311 (1999), S. 36–40.
- [68] A. Kolbe. „Erzeugung und Charakterisierung von Stahl-Matrix-Verbundwerkstoffen“. Diplomarbeit. TU BAF, 2008.
- [69] O. V. Konstantinova u. a. „Chislennoe modelirovanie vlijaniya sootnoshenija razmerov chastic provodjashhej i izolirujushhej faz na provodimost' kompozitov tipa provodnik-izoljator poroshkovogo proishozhdenija“. In: *Poroshkovaja metallurgija* 1/2 (2007), S. 31–39.
- [70] A. Kovalev u. a. „Stress-Temperature-Transformation and Deformation-Temperature-Transformation Diagrams for an Austenitic CrMnNi as-cast Steel“. In: *Steel research International* 82 (2011), S. 1101–1107.
- [71] J. Kriegesmann. „Flüssig-, Fest- und Gasphasensintern am Beispiel Siliciumcarbid, Teil 1“. In: *Keramische Zeitschrift* 56 (2004), S. 544–552.
- [72] L. Krüger u. a. „Strain Rate Dependet Flow Stress and Energy Absorption Behaviour of Cast CrMnNi TRIP/TWIP Steels“. In: *steel research int.* 82 (2011), S. 1087–1093.
- [73] L. Krüger u. a. „Strength and Failure Behaviour of Spark Plasma Sintered Steel-Zirconia Composites Under Compressive Loading“. In: *steel research int.* 82 (2011), S. 1017–1021.
- [74] *Dinmaicheskoe razuprochnenie poristyh poroshuovyh materialov pri razlichnyh temperaturno-skorostnyh uslovijah deformirovanija, Proceedings of the international scientific and technical conference.* 2009.
- [75] F. V. Lenel. *Powder Metallurgy: Principles and Applications.* Metal powder Industries Federation, 1980.
- [76] F. V. Lenel. „Resistance sintering under pressure“. In: *Transactions of the american institute of mining and metallurgical engineers* 203 (1955), S. 158–167.
- [77] Yu. V. Levinsky. „The behaviour of closed pores at the final stage of sintering“. In: *Russian journal of non-ferrous metals* 50 (2009), S. 298–316.
- [78] J. J. Lewandowski und D. S. Liu. „Observations on the effects of particulate size and supperposed pressure on deformation of metal matrix composite“. In: *Scripta materialia* 25 (1991), S. 21–26.
- [79] S. Li u. a. „Influences of sintering atmospheres on densification process of injection moulded gas atomised 316L stainless steel“. In: *Powder Metallurgy* 46 (2003), S. 241–245.
- [80] L. Z. Liang u. a. „Characteristics of complicated AISI 316L automobile components manufactured by powder/metallurgy“. In: *Journal of mechanical science and technology* 23 (2009), S. 1924–1931.
- [81] J. Liu u. a. „Effect of nitrogen on structure and properties of ultra-fine austenitic stainless steel“. In: *Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium.* 2007.

- [82] Y. L. Liu, D. J. Jensen und N. Hansen. „Recrystallization microstructure in cold-rolled aluminium composites reinforced by silicon carbide whiskers“. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 23 (1989), S. 1743–1753.
- [83] Z. L. Lu u. a. „Investigation into the densification of AISI 304 parts fabricated by hybrid powder metallurgy techniques“. In: *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences* 17 (2010), S. 49–55.
- [84] S. Maki, Y. Harada und K. Mori. „Application of resistance sintering technique to fabrication of metal matrix composite“. In: *Journal of materials processing technology* 119 (2001), S. 210–215.
- [85] A. G. Mamalis, G. L. Petrossian und D. E. Manolakos. „The effect of porosity and micro-defects on plastically deformed porous materials“. In: *Journal of materials processing technology* 96 (1999), S. 117–123.
- [86] R. Manna, J. Sarkar und M. K. Surappa. „Effect of second phase precipitates on recovery and recrystallization behaviour of cold-worked Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiCp composites“. In: *Journal of Materials Science* 31 (1996), S. 1625–1631.
- [87] R. Mariappan, S. Kumaran und T. Srinivasa Rao. „Effect of sintering atmosphere on structure and properties of austeno-ferritic stainless steels“. In: *Materials science and engineering A* 517 (2009), S. 328–333.
- [88] S. Martin u. a. „Investigations on martensite formation in CrMnNi-TRIP steels“. In: *ESOMAT 2009, 8th European Symposium on Martensitic Transformation*. 8th European Symposium on Martensitic Transformation. ESOMAT 2009, 2009.
- [89] E. Moeller. *Handbuch Konstruktionswerkstoffe*. Hanser Verlag, 2008.
- [90] R. Morell. „Ceramics in modern technology“. In: *Physics in Technology* 15 (1984), S. 252–261.
- [91] W. Müller. „Reaktionskinetische Modellansätze zum thermischaktivierten Entfestigungsverhalten von Stahlwerkstoffen.“ Unveröffentlichte Manuskripte, TU BAF. 2005.
- [92] W. Müller. *Temperaturverhältnisse und Reaktionskinetik beim Ziehen und Wärmebehandeln von Draht*. Bd. B292. TU Bergakademie Freiberg, 1998.
- [93] N. K. Myshkin und V. V. Meshkov. „O kontaktnoj provodimosti pressuemyh poroshkovyh sistem“. In: *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal* 39 (1980), S. 353–354.
- [94] A. Najafizadeh u. a. „The strain dependence of postdynamic recrystallization in 304 H stainless steel“. In: *Metallurgical and materials transaction A* 37 (2006), S. 1899–1906.
- [95] M. Nawa u. a. „Microstructure and mechanical properties of 3Y-TZP/Mo nanocomposites-processing a novel interpenetrated intragranular microstructure“. In: *Journal of Materials Science* 31 (1996), S. 2849–2858.
- [96] N. Nguen. „Einfluss von Verfahrensparametern beim Pulverschmieden auf die Eigenschaften der gefertigten Werkstücke“. Diss. TU Bergakademie Freiberg, 1995.
- [97] R. Orru u. a. „Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering“. In: *Materials Science and Engineering R* 2009 (63), S. 127–287.

- [98] R. K. Oruganti und A. K. Ghosh. „The Fabrication and Creep Properties of Superalloy-Zirconia Composites“. In: *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society* 1 (2003), S. 21–27.
- [99] E. Pagounis. *Production, microstructure, and mechanical properties of iron-based composites*. Finnish Acad. of Technology, 1996.
- [100] S. S. Panda u. a. „Sintering response of austenitic (316L) and ferritic (434L) stainless steel consolidated in conventional and microwave furnaces“. In: *Scripta Materialia* 54 (2006), S. 2179–2183.
- [101] D. Pohl. „Ermittlung der Zugfestigkeit von Sintermetallen mit Ultraschallmessungen“. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 8 (1969). Hrsg. von 8, S. 647–650.
- [102] V. P. Popov, K. A. Gogaev und A. I. Raichenko. „Kinetics of electric discharge sintering of high-speed steel powders“. In: *Powder Metallurgy and metal ceramics* 39 (2000), S. 545–548.
- [103] Ja. M. Potak und E. A. Sagalevich. „Strukturnaja diagramma deformiruemyh stalej“. In: *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov* 9 (1971), S. 12–16.
- [104] G. Puchhammer. „Verbundwerkstoff. Offenlegungsschrift“. DE 10 2005 061 265 A1. 2007.
- [105] G. Pusch. „Ermittlung des Elastizitätsmoduls von Sinterwerkstoffen in Abhängigkeit von Porenvolumen und Porenform“. In: *Neue Hütte* 17 (1972), S. 239–243.
- [106] M. N. Rahaman. *Ceramic processing and sintering*. Dekker Verlag, 2003.
- [107] A. I. Rajchenko. *Osnovy processa spekanija poroshkov propuskaniem jelektricheskogo toka*. Metallurgiya, Moscow, 1987.
- [108] A. I. Rajchenko, T. I. Istomina und I. A. Trojan. „Spekanie poroshkov pri nalozhenii jelektricheskogo toka i periodicheskikh mehanicheskikh impul'sov“. In: *Poroshkovaja metallurgija* 3/4 (2000), S. 105–109.
- [109] A. I. Rajchenko, M. Z. Kol'chinskij und D. A. Levina. „Issledovanie jelektrorazrjadnogo spekanija okislennyh metallicheskih poroshkov“. In: *Poroshkovaja metallurgija* 10 (1976), S. 19–26.
- [110] G. Appa Rao. „Structure property correlations in hot isostatically pressed AISI-304 stainless steel“. In: *Powder Metallurgy* 52 (2009), S. 244–249.
- [111] A. I. Raychenko, V. P. Popov und A. V. Derevyanko. „Splavoobrazovanie v getero-gennoj sisteme pod dejstviem jelektricheskogo toka“. In: *Poroshkovaja metallurgija* 5/6 (2003), S. 16–20.
- [112] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle. *Keramik*. Springer Verlag, 2007.
- [113] R. A. Saravanan und M. K. Surappa. „Fabrication and characterisation of pure magnesium-30 vol.% SiCP particle composite“. In: *Materials Science and Engineering A* 276 (2000), S. 108–116.
- [114] W. Schatt, K.-P. Wieters und B. Kieback. *Pulvermetallurgie, Technologien und Werkstoffe*. Springer-Verlag, Berlin, 2007.

- [115] H.-P. Schmitz. „Entfestigungsverhalten kohlenstoffarmer Stähle bei der Warmumformung im Ferritgebiet“. Diss. Freiburger Forschungshefte B307, TU Bergakademie Freiberg, 2000.
- [116] A. Schrader. *Ätzhft: Verfahren zur Schliffherstellung und Gefügeentwicklung für die Metallographie*. Bornträger, 1957.
- [117] A. Schrader und A. Rose. *Gefüge der Stähle*. Verlag Stahleisen, 1966.
- [118] H. Schumann und H. Oettel. *Metallographie*. VEB-Verlag, 1962.
- [119] R. A. Shahani und T. W. Clyne. „Recrystallization in fibrous and particulate metal matrix composites“. In: *Materials Science and engineering A* 135 (1991), S. 281–285.
- [120] T. Spittel. *Rationeller Energieeinsatz bei Umformprozessen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983.
- [121] R. Stevens. *An introduction to zirconia; Zirconia and Zirconia ceramics*. Magnesium Elektron Ltd, 1986.
- [122] G. R. Stewart und J. J. Jonas. „Static and dynamic strain aging at hightemperatures in 304 stainless steel“. In: *ISIJ International* 44 (2004), S. 1263–1272.
- [123] Z. M. Sun u. a. „Residual stresses in silicon carbide particulate reinforced aluminum composites“. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (1992), S. 2961–2966.
- [124] A. S. Taylor und P. D. Hodgson. „Dynamic behaviour of 304 stainless steel during high Z deformation“. In: *Materials Science and Engineering A* 528 (2011), S. 3310–3320.
- [125] G. F. VanderVoort. *Atlas of time temperature diagrams for irons and steels*. Materials Park, 1991.
- [126] M. Vogelsang, R. J. Arsenault und R. M. Fisher. „An in situ HVEM study of dislocation generation at Al/SiC interfaces in metal matrix composites“. In: *Metallurgical and materials transaction A* 17 (1986), S. 379–389.
- [127] E. Wang. „Investigation of steel matrix casting composites strengthened by grains“. In: *Materials Science and Engineering A* 4 (1994), S. 27–30.
- [128] M. Weider und K. Eigenfeld. „Manufacturing of austenitic stainless steel-zirconia composites by infiltration“. In: *Steel Research International* 82 (2011), S. 1064–1069.
- [129] A. Weidner u. a. „Microstructure and Local Strain Fields in a High-Alloyed Austenitic Cast Steel and a Steel-Matrix Composite Material after in situ Tensile and Cyclic Deformation“. In: *steel research int.* 82 (2011), S. 990–997.
- [130] C. Weigelt u. a. „Ceramic Processing for TRIP-Steel/Mg-PSZ Composite Materials for Mechanical Applications“. In: *steel research int.* 82 (2011), S. 1080–1086.
- [131] A. Weiß, H. Gutte und P. R. Scheller. „The deformation-induced martensite formation and its influence on the transformation-induced plasticity“. In: *Steel research International* 77 (2006), S. 727–732.
- [132] A. Weiß u. a. „Nichtrostende Stähle mit TRIP/TWIP/SBIP-Effekt“. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 40 (2009), S. 606–611.



- [133] W. Weißbach. *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. Vieweg Verlag, 2004.
- [134] M. Wildan, H. J. Edrees und A. Hendry. „Ceramic matrix composites of zirconia reinforced with metal particles“. In: *Materials chemistry and Physics* 75 (2002), S. 276–283.
- [135] H. L. Yakel. „Atom distributions in sigma phases“. In: *Acta Cryst.* 39 (1983), S. 20–28.
- [136] Y. Yamada u. a. „Effect of debonding at the phase interface on Young’s modulus in sintered PSZ/stainless steels composites“. In: *Materials Transactions JIM* 35 (1994), S. 814–820.
- [137] Y. W. Yan und L. Geng. „Effects of particle size on deformation behaviour of metal matrix composites“. In: *Materials science and technology* 23 (2007), S. 374–378.
- [138] A. Yanina u. a. „Dynamic and static softening of sintered MgO-PSZ/TRIP-matrix composites with up to 10 vol.-% ZrO<sub>2</sub>“. In: *Steel research international* 82 (2011), S. 1158–1165.
- [139] M. V. Zamyła und A. V. Derevjanko. „Osobennosti elektrorazrjadnogo spekanija nanokompozitov sistemi TiN-AlN“. In: *Poroschkovaja metallurgija* 7/8 (2007), S. 19–27.
- [140] W. Zhang, J. Xie und C. Wang. „Fabrication of multilayer 316L/PSZ gradient composite pipes by means of multi-billet extrusion“. In: *Materials Science and Engineering A* 383 (2004), S. 371–377.
- [141] W. Zhang, J. Xie und C. Wang. „Properties of 316L/PSZ composites fabricated by means of extrusion forming and gas-pressure sintering“. In: *Materials Science and Engineering A* 382 (2004), S. 387–394.
- [142] C. M. Zhou u. a. In: *Inst. Aeron. Technol. Suppl.* 1 (1996), S. 35–40.
- [143] Y. Zhou u. a. „Effects of load mode on mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>(2Y)/TRIP steel composites“. In: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 13 (2003), S. 1086–1091.
- [144] Z. Zhou u. a. „Resistance sintering under ultra high pressure: A new approach to produce bulk nanocrystalline refractory metal“. In: *J. of nanoscience and nanotechnology* 9 (2009), S. 809–812.
- [145] Z. Zhoua, Y. Kwona und K. Mori. „Fabrication of W-Cu composite by resistance sintering under ultra-high pressure“. In: *Journal of materials processing technology* 168 (2005), S. 107–111.